

综述

## 典型工业钙基固废捕集二氧化碳研究进展

李方园, 罗中秋\*, 周新涛\*, 蔡秀楠, 尚波

(昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500)

**摘要:** 钙基材料因吸收 CO<sub>2</sub> 容量高、制备工艺简单和钙循环等特点, 被认为是最具应用前景的高温碳捕集材料之一。将钙基固废作为或构筑钙基吸收剂不仅可节约天然资源, 同时可实现工业固废的资源化利用, 符合“以废治废、以废治污”的环保理念。该文通过 Huntzinger 和热力学理论分析了工业中常见的 6 种钙基固废的理论固碳潜能, 分类综述这些废渣直接碳酸化及制备衍生钙基材料的方法及存在的问题和改进方向, 并总结钙基材料提升吸收能力的方法及提升机制。最后, 从气体扩散、离子迁移和吸附剂结构稳定性角度出发说明钙循环的实质, 提出氧空位和中空球体结构在提升吸附性能方面具有较大的潜力, 指出工业钙基固废实现工业化应用面临的问题及改进方向。

**关键词:** 工业钙基固废; CO<sub>2</sub>; 钙基材料; 捕集; 碳酸化机理

中图分类号: X701 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 05-0993-17

## Research progress on typical industrial calcium-based solid wastes for carbon dioxide capture

LI Fangyuan, LUO Zhongqiu\*, ZHOU Xintao\*, CAI Xiunan, SHANG Bo

(School of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, China)

**Abstract:** Calcium-based materials have been considered as one of the most promising high-temperature carbon capture materials due to their high carbon dioxide absorption capacity, simple preparation process, and calcium cycling characteristics. Using calcium-based solid wastes as or for construction of calcium-based adsorbents not only can save natural resources, but also achieve the utilization of industrial solid wastes, which is accordant with environmental protection concepts of "treating waste with waste and treating pollution with waste". Herein, the theoretical carbon sequestration potential of six common industrial calcium-based solid wastes was analyzed through Huntzinger and thermodynamics. The methods for direct carbonization of these waste residues and the preparation of derived calcium-based adsorbents, as well as the existing problems and improvement directions, were then classified and summarized, with methods and mechanisms for improving the uptake capacity of calcium-based adsorbents described. Finally, the essence of calcium cycling was explained from the perspectives of gas diffusion, ion migration, and adsorbent' structure stability. It was pointed out that oxygen vacancies and hollow sphere structures had great potential in improving adsorption performance, and the problems and improvement directions faced by industrial calcium-based solid waste in industrial application were discussed.

**Key words:** industrial calcium-based solid waste; carbon dioxide; calcium-based material; capture; carbonation mechanism

随着工业化的发展, 化石燃料的大量使用导致 CO<sub>2</sub> 排放量大幅增加, 根据中国碳核算数据库提供

的数据, 2023 年全球碳排放达到 357.8 亿 t<sup>[1]</sup>, 控制碳排放, 减缓全球气候变化迫在眉睫。基于此,

收稿日期: 2024-03-06; 定用日期: 2024-05-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240190

基金项目: 钒钛资源综合利用国家重点实验室开放课题 (2022P4FZG03A); 云南省“兴滇英才支持计划”青年人才专项 (YNWR-QNBJ-2020-063); 云南省基础研究专项-面上项目 (202401AT070384); 昆明理工大学分析测试基金项目 (2022T20160009)

作者简介: 李方园 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 2637282295@qq.com。联系人: 罗中秋 (1987—), 女, 副教授, E-mail: luozhongq@126.com; 周新涛 (1979—), 男, 教授, E-mail: zxt5188@126.com。

中国提出力争 2030 年前 CO<sub>2</sub> 排放达峰值，2060 年前实现碳中和目标。为实现此目标，2022 年中国首次将大型 CO<sub>2</sub> 捕集、利用及封存（CCUS）项目纳入“十四五”规划。

在众多的碳捕集技术中，固体材料吸附法具有吸附量高、能耗低、易再生、无腐蚀等优点，被认为是最有效的 CO<sub>2</sub> 捕集方法之一。其中，钙基材料是利用活性组分 CaO 的碳酸化、煅烧脱碳反应实现 CO<sub>2</sub> 的捕集，与沸石、金属有机骨架材料、金属氧化物及其盐、碳类材料、水滑石类及负载胺基材料等相比，制备成本低、工艺简单、效率高，且可实现 CO<sub>2</sub> 的循环捕集，是最具发展前景的高温脱碳材料。

近年来，随着常规钙基材料〔如商业 CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> 等〕研究的日益完善，为进一步降低制备成本、节约资源，通过工业固废制备钙基材料已成为国内外学者研究关注的重点。以富含钙质的工业固废为固态钙源，原料来源充足，且符合固体废物污染防治的“三化”原则，结合固废的资源

化利用与 CO<sub>2</sub> 捕集来协同改善环境污染，已成为当下的研究发展方向。采用酸、碱、铵预处理工业钙基固废，得到富钙液（沉淀），随后进一步经干燥、结晶、碳酸化等步骤获得衍生钙基材料，由此得到的吸附剂含有一定的杂质，导致初始吸附性能不如商用 CaO，但在后续的循环吸附中表现出更强的循环稳定性和抗烧结能力。

本文从理论角度对常见的 6 种工业钙基固废进行固碳潜能分析，总结每种固废在固碳领域的应用技术路线，以及常规钙基材料提升 CO<sub>2</sub> 吸收能力的方法和作用机制；以盐酸、氯化铵浸取钢渣为例，对成本进行估算；叙述钙循环的原理，从宏观角度和微观角度说明碳酸化反应的实质，从结构上说明烧结的实质，并指出氧空位和中空球体结构在钙循环中具有巨大的应用潜力；最后，对工业钙基固废实现工业化应用面临的问题进行讨论，并对下一步的研究提出展望。碳中和背景下典型工业钙基固废捕集 CO<sub>2</sub> 总览图如图 1 所示。

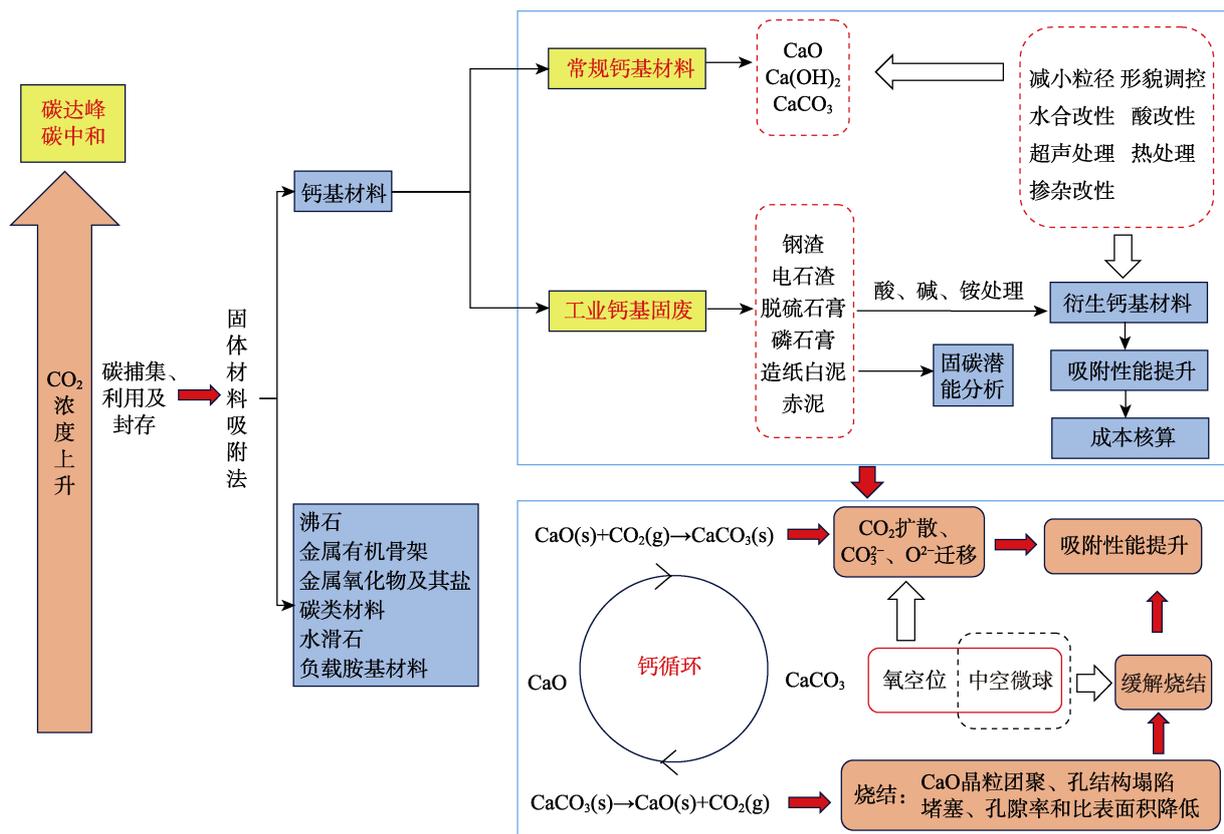


图 1 碳中和背景下典型工业钙基固废捕集 CO<sub>2</sub> 总览图

Fig. 1 Overview of carbon dioxide capture by typical industrial calcium-based solid wastes under the background of carbon neutrality

### 1 常见工业钙基固废及其固碳潜能分析

大量工业固废堆存处置不仅占用大量土地、污染环境，且有用元素被浪费。因此，如何利用

富含钙质的工业废渣来制备钙基材料，在降低制备成本的同时实现固废的资源化利用与 CO<sub>2</sub> 捕集来协同改善环境污染，已成为企业当前的研究热点之一。

综合分析国内外相关文献发现, 常见的工业钙基固废主要包括钢渣、电石渣、脱硫石膏、磷石膏、造纸白泥和赤泥等, 其化学组成和物相组成见表 1 和图 2。

从表 1 可以看出, 不同渣样中 CaO 的质量分数均不相同, 电石渣最高 (85.12%), 其他的依次

为造纸白泥 (52.39%)、钢渣 (51.86%)、磷石膏 (40.31%)、脱硫石膏 (32.20%)、赤泥 (21.31%), 主要以  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaTiO}_3$  等钙相赋存。表 1 中渣样  $\text{CO}_2$  理论储存潜能 (Th, %) 由 Huntzinger 公式 [式 (1)] [2] 计算而得。

表 1 常见工业钙基固废的主要化学组成及其  $\text{CO}_2$  理论储存潜能

Table 1 Main chemical composition of common industrial calcium-based solid wastes and their theoretical  $\text{CO}_2$  storage potential

渣样	质量分数/%							Th/%	参考文献
	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	MgO	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$		
钢渣	51.86	20.12	12.10	5.92	5.57	0.89	0.10	44.79	[2]
电石渣	85.12	2.44	4.34	0.24	1.42	0.33	0.035	66.55	[3]
脱硫石膏	32.20	2.17	1.42	0.52	41.25	0.08	0.10	3.28	[4]
磷石膏	40.31	1.58	12.82	0.40	40.25	0.25	0.26	10.26	[5]
造纸白泥	52.39	1.49	2.52	0.70	0.31	0.14	0.013	41.82	[6]
赤泥	21.31	24.36	19.87	0.84	1.04	8.95	0.65	23.73	[7]

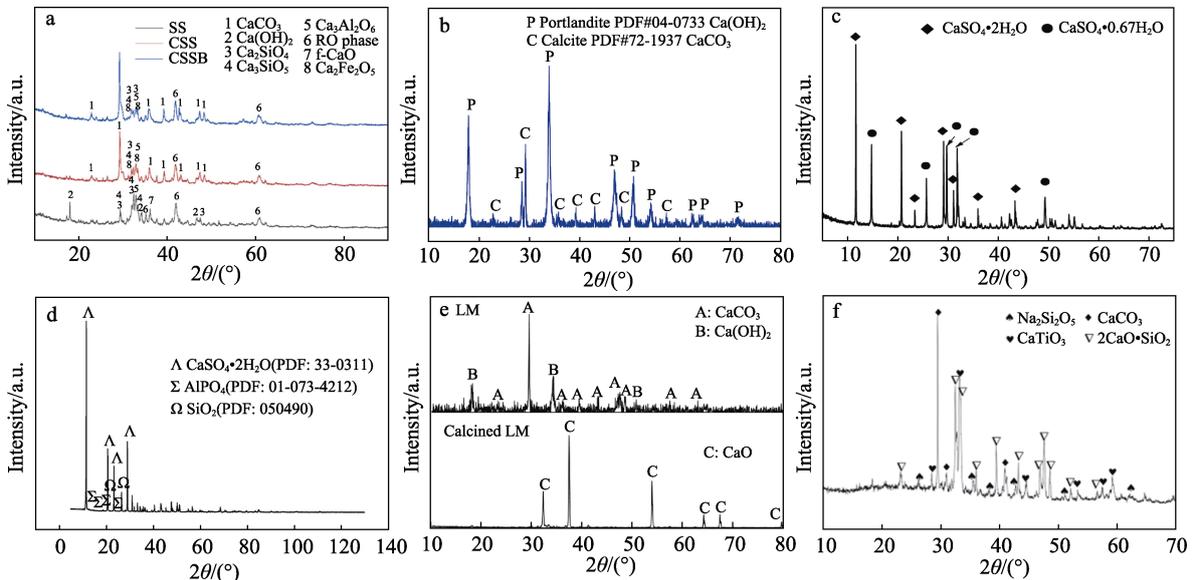


图 2 工业钙基固废的 XRD 谱图: 钢渣 (a) [8]、电石渣 (b) [9]、脱硫石膏 (c) [10]、磷石膏 (d) [5]、造纸白泥 (e) [6]、烧结赤泥 (f) [11]

Fig. 2 XRD patterns of industrial calcium-based solid wastes: Steel slag (a) [8], carbide slag (b) [9], desulfurization gypsum (c) [10], phosphogypsum (d) [5], white clay for papermaking (e) [6], sintering red mud (f) [11]

$$\text{Th}/\% = 0.785(\% \text{CaO} - 0.56\% \text{CaCO}_3 - 0.7\% \text{SO}_3) + 1.091 \text{MgO} + 0.71 \text{Na}_2\text{O} + 0.468 \text{K}_2\text{O} \quad (1)$$

由式 (1) 可知, 固碳潜能除与 CaO 质量分数有关外, 还与其他碱性组分 (如 MgO、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  等)、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SO}_3$  质量分数密切相关,  $\text{CO}_2$  理论储存潜能由大到小排序为: 电石渣 (66.55%) > 钢渣 (44.79%) > 造纸白泥 (41.82%) > 赤泥 (23.73%) > 磷石膏 (10.26%) > 脱硫石膏 (3.28%)。

Huntzinger 公式计算前提是假定所有的碱性组分 CaO、MgO、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  等全部转化为  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 未考虑实际赋存状态。为此, 从热力学理论出发, 运用热力学软件 HSC 9.3 计算了 6 种渣的钙相直接矿化封存  $\text{CO}_2$  的潜能, 结

果见表 2。由表 2 可知, 除 CaO、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的吉布斯自由能 ( $\Delta G$ ) 受温度的影响较小外, 其余钙相碳酸化反应  $\Delta G$  均受反应温度影响显著, 其中  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的  $\Delta G$  较大, 说明碳酸化反应较难发生。 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  物相在 500~800 °C 时的碳酸化反应  $\Delta G$  不仅显著高于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、CaO, 而且随温度的升高而迅速增大, 甚至达正值, 表明  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  在常压、高温条件下难以发生碳酸化反应。研究表明 [12-14], 电石渣气-液-固、钢渣气-固/气-液-固和赤泥气-液-固的碳酸化能力分别为 610.8、11.1/82.0、15.5 mg/g, 是 CaO 理论吸附容量的 77.7%、1.4%/10.4%、2.0%, 可见钢渣和赤泥的吸附能力相对低下, 说明活性组分含量较少。

表 2 钙基固废矿相碳酸化过程  $\Delta G$  计算结果 (常压)

Table 2 Calculation results of  $\Delta G$  in the carbonation process for calcium-containing mineral phase of calcium-based solid wastes (atmospheric pressure)

固废种类	钙相	反应式	$\Delta G/kJ$					参考文献
			0 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	
钢渣	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> =CaCO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	-76.1	-19.20	-10.80	-3.14	7.20	[8]
	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> +2CO <sub>2</sub> =2CaCO <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub>	-161.0	21.05	57.93	94.73	131.39	
	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> +3CO <sub>2</sub> =3CaCO <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub>	-245.0	-4.65	41.73	87.61	133.11	
	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> +3CO <sub>2</sub> =3CaCO <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-386.0	-134.00	-85.20	-37.50	9.59	
	CaO	CaO+CO <sub>2</sub> =CaCO <sub>3</sub>	-134.0	-56.70	-41.70	-27.00	-12.40	
电石渣	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> =CaCO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	-76.1	-19.20	-10.80	-3.14	5.32	[9]
脱硫石膏	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> =CaCO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	133.7	161.87	165.13	168.52	172.29	[10]
磷石膏	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> =CaCO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	133.70	161.87	165.13	168.52	172.29	[5]
造纸白泥	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> =CaCO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	-76.10	-19.20	-10.80	-3.14	5.32	[6]
	CaO	CaO+CO <sub>2</sub> =CaCO <sub>3</sub>	-134.00	-56.7	-41.70	-27.00	-12.40	
赤泥	CaTiO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub> +CO <sub>2</sub> =CaCO <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	-51.90	28.51	44.04	59.40	74.63	[11]
	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> +2CO <sub>2</sub> =2CaCO <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub>	-161.00	21.05	57.93	94.73	131.39	

## 2 工业钙基固废及其改性捕集 CO<sub>2</sub> 性能分析

富钙质工业固废 (如钢渣、电石渣、造纸白泥、磷石膏和赤泥等) 成分复杂, 衍生钙基材料初始吸附量普遍低于商业 CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>, 但其所含的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 等杂质可起到惰性掺杂效果, 即使初

始吸附量低于商业材料, 在多次循环后, 两者吸附量也可达到同等水平, 甚至实现反超<sup>[15-16]</sup>。此外, 在工业钙循环中, 颗粒碰撞、钙循环的高温可逆反应会导致材料磨损、孔结构被破坏, 而电石渣等工业固废则表现出比商业材料更好的耐磨性<sup>[17]</sup>。工业钙基固废及其改性材料吸收 CO<sub>2</sub> 性能如表 3 所示。

表 3 工业钙基固废及其改性材料吸收 CO<sub>2</sub> 和吸附/解吸循环稳定性分析

Table 3 Analysis of CO<sub>2</sub> uptake performance and adsorption/desorption cycle stability of industrial calcium-based solid wastes and their modified materials

前驱体	碳酸化途径	CaO 质量分数/%	试剂	反应条件	循环次数/次	吸附容量/(mg/g) 或转化率/%	参考文献
钢渣	气-液-固	51.79	去离子水	粒径<75 μm、105 °C、5 × 10 <sup>5</sup> Pa、液固比 5 : 1 (mL : g)	—	283	[18]
钢渣	气-液-固	28.27	水 (未说明类型)	室温、3 h、初始 CO <sub>2</sub> 压力 6 × 10 <sup>5</sup> Pa、液固比 10 : 1 (mL : g)、搅拌速率 500 r/min	—	82	[13]
钢渣	气-液	54.65	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	0.5 mol/L CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> 、293 K、1.01 × 10 <sup>5</sup> Pa、240 min、粒度<74 μm、固液比 50 : 1 (g : L)	—	386.62	[19]
钢渣	气-液	34.83	NH <sub>4</sub> Cl	80 °C、1.6 mol/L NH <sub>4</sub> Cl、固液比 40 : 1 (g : L)	—	223.15	[20]
钢渣	气-固	46.4	乙酸	碳酸化: 20% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、75 mL/min、650 °C、10 min 煅烧: 80% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、75 mL/min、900 °C、5 min	20	110	[21]
钢渣	气-固	46.63	乙酸	碳酸化: 15% CO <sub>2</sub> /Ar、50 mL/min、650 °C、20 min 煅烧: He、50 mL/min、850 °C、10 min	20	290	[15]
钢渣	气-固	42.33	硝酸	碳酸化: 50% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、20 mL/min、700 °C、30 min 煅烧: N <sub>2</sub> 、20 mL/min、700 °C、30 min	20	528	[22]
钢渣	气-固	44	甲酸	碳酸化: 10% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、50 mL/min、700 °C、150 min 煅烧: N <sub>2</sub> 、50 mL/min、750 °C、60 min	10	150	[23]
电石渣	气-液-固	—	蒸馏水	搅拌速率 2000 r/min、压力 5 × 10 <sup>6</sup> Pa、固液比 250 : 1 (g : L)、进浆速率 0.8 m/s、进水速率 2 m/s	—	470	[24]
电石渣	气-液-固	89.5	去离子水	65 °C、CO <sub>2</sub> 初始压力 1.5 × 10 <sup>6</sup> Pa、液固比 15 : 1 (mL : g)、搅拌速率 200 r/min	—	610.8	[12]

续表 3

前驱体	碳酸化途径	CaO 质量分数/%	试剂	反应条件	循环次数/次	吸附容量/(mg/g) 或转化率/%	参考文献
电石渣	燃烧法	69.52	壳聚糖、水泥和生物柴油副产物	碳酸化: 15% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、120 mL/min、700 °C、20 min 煅烧: N <sub>2</sub> 、120 mL/min、850 °C、10 min	10	620	[25]
电石渣	气-固	70.96	—	碳酸化: 15% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、2 L/min、700 °C、20 min 煅烧: N <sub>2</sub> 、2 L/min、850 °C、10 min	10	51 (转化率)	[26]
电石渣	燃烧法	93.78	生物柴油副产物、硝酸锰、硝酸镁	碳酸化: 15% CO <sub>2</sub> /20% 水蒸气/N <sub>2</sub> 、700 °C、30 min 煅烧: CO <sub>2</sub> 、950 °C、10 min	10	520	[27]
电石渣	鼓泡法	61.95	去离子水、模拟烟道气	碳酸化: CO <sub>2</sub> 、20 mL/min、750 °C、60 min 煅烧: He、40 mL/min、900 °C、90 min	15	542.6	[28]
电石渣	研磨煅烧	85.12	自制 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	碳酸化: 50% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、100 mL/min、760 °C、20 min 煅烧: N <sub>2</sub> 、100 mL/min、760 °C、10 min	20	57.09(转化率)	[3]
电石渣	湿混法	63.85	水泥、去离子水	碳酸化: 25% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、700 °C、20 min 煅烧: 25% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、850 °C、10 min	15	350	[29]
磷石膏	碱浸+煅烧	29.04	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	碳酸化: 20% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、600 °C、10 min 煅烧: N <sub>2</sub> 、800 °C、10 min	10	270	[16]
造纸白泥	预洗涤	52.39	蒸馏水	碳酸化: 15% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、1 L/min、700 °C、60 min 煅烧: N <sub>2</sub> 、1 L/min、850 °C、15 min	100	36 (转化率)	[30]
赤泥	干混法	15.25	蛋壳	碳酸化: 50% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、50 mL/min、750 °C、10 min 煅烧: N <sub>2</sub> 、100 mL/min、750 °C、10 min	50 100	51.57 (转化率) 46.67 (转化率)	[31]
赤泥	高温活化	21.31	去离子水	40% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、200 mL/min、20 °C、搅拌速率 400 r/min、固液比 100 : 1 (g : L)	—	52.89	[7]
赤泥	气-液-固	1.95	水 (未说明类型)	65.1 °C、CO <sub>2</sub> 压力 4.21 × 10 <sup>6</sup> Pa、液固比 0.53 (mL : g)、1 h、搅拌速率 500 r/min	—	15.5	[14]

注: 混合气体前面百分数代表体积分数; mL/min (或 L/min) 代表气体流量; “—” 代表文献未给出, 下同。

## 2.1 钢渣及其改性吸收 CO<sub>2</sub> 性能现状分析

钢渣是冶金工业中产生的废渣, 其产生率为粗钢产量的 15%~20%<sup>[32]</sup>。2022 年, 中国粗钢产量约达 1 × 10<sup>9</sup> t<sup>[33]</sup>, 则钢渣排放量 > 1 × 10<sup>8</sup> t。目前, 钢渣主要是露天堆放, 只有少量钢渣被用在碳酸化钢渣建材、固废基胶凝材料、钢渣沥青混合料、污水处理等方面。在“碳中和”、“碳达峰”和“固废减量化”的大背景下, 协同治理成为钢铁行业绿色发展的新趋势。

钢渣吸收 CO<sub>2</sub> 过程可概括为直接和间接碳酸化反应, 如图 3 所示。直接途径主要通过钢渣中的钙质组分 CaO、C<sub>3</sub>S、C<sub>2</sub>S 矿相与 CO<sub>2</sub> 发生非均相反应, 如气-固和气-液/气-液-固碳酸化反应实现。但由于 CaO 活性组分质量分数低 (<10%), 而 C<sub>3</sub>S、C<sub>2</sub>S 矿相较为稳定, 导致其吸附容量较低、碳酸化时间较长 (气-固碳酸化能力 < 100 mg/g、气-液-固碳酸化能力 < 300 mg/g<sup>[34]</sup>), 且需要在较高的压力下才能实现。

为提升吸收效果, 现多采用间接碳酸化途径, 即用溶剂浸提钢渣中的碱性矿物离子富集活性组分, 不管是从能量损失还是循环捕集角度, 均优于

以石灰石为制备前驱体, 具有巨大的应用潜力<sup>[35]</sup>。该间接碳酸化途径使用的溶剂主要包括无机酸 (HNO<sub>3</sub>、HCl 等)、有机酸 (HCOOH、CH<sub>3</sub>COOH 等)、铵盐 (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>Cl 等) 等。浸取剂浓度、液固比、反应时间和反应温度等参数是影响吸附性能的关键因素, 以 HNO<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>COOH、CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 为例, WANG 等<sup>[22]</sup>以 4 mol/L HNO<sub>3</sub> 为浸取剂, 采用浸取-调 pH-结晶的方式制得 Ca(OH)<sub>2</sub>, 探究了液固比、pH、结晶时间及温度对吸附性能的影响, 发现最佳条件下吸附容量可达 639.76 mg/g, 达到理论吸附容量的 81%, 30 次循环后仍达 484.88 mg/g, 高于商业材料的吸附容量 (422.4 mg/g), 材料微观形貌见图 4a。FANG 等<sup>[15]</sup>以 CH<sub>3</sub>COOH 为浸取剂, 采用浸取-干燥-煅烧的方式制得 CaO, 探究了酸浓度、液固比、酸浸时间和温度对吸附性能的影响, 发现在酸浓度 1 mol/L、液固比 5 : 1 (mL : g)、酸浸时间 10 min、酸浸温度 30 °C 的条件下得到的浸出液经干燥煅烧后, 吸附容量可达 610 mg/g, 20 次循环后失活率为 52.46%, 微观形貌如图 4b 所示。

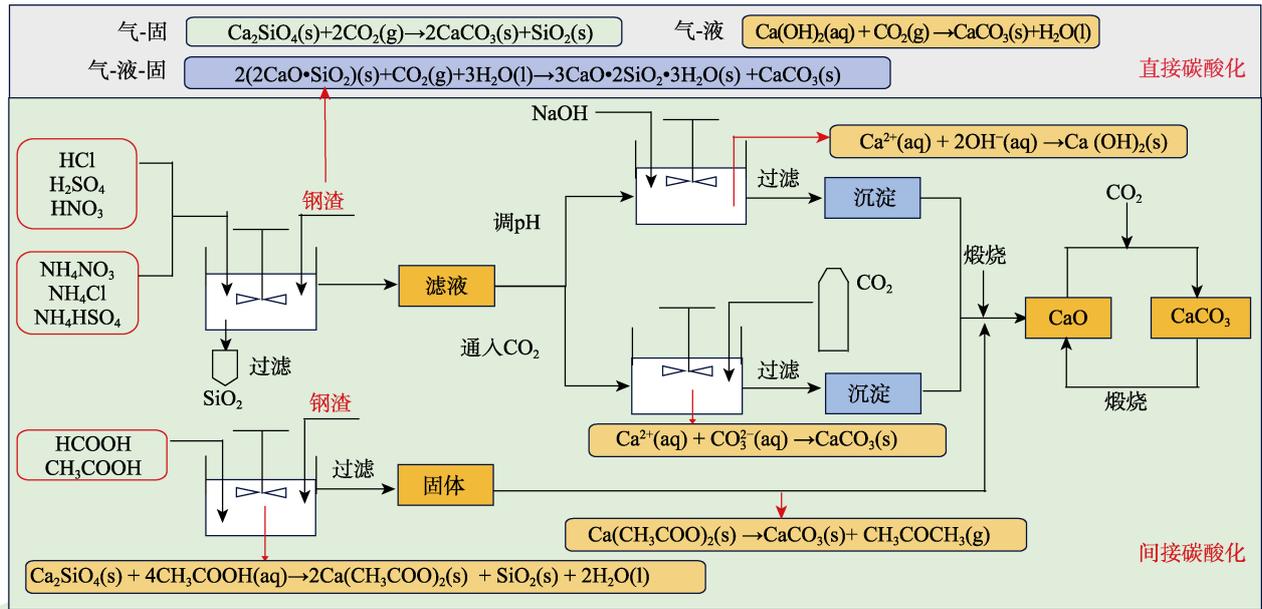


图 3 钢渣直接/间接碳酸化流程示意图

Fig. 3 Schematic diagram of direct/indirect carbonation process of steel slag

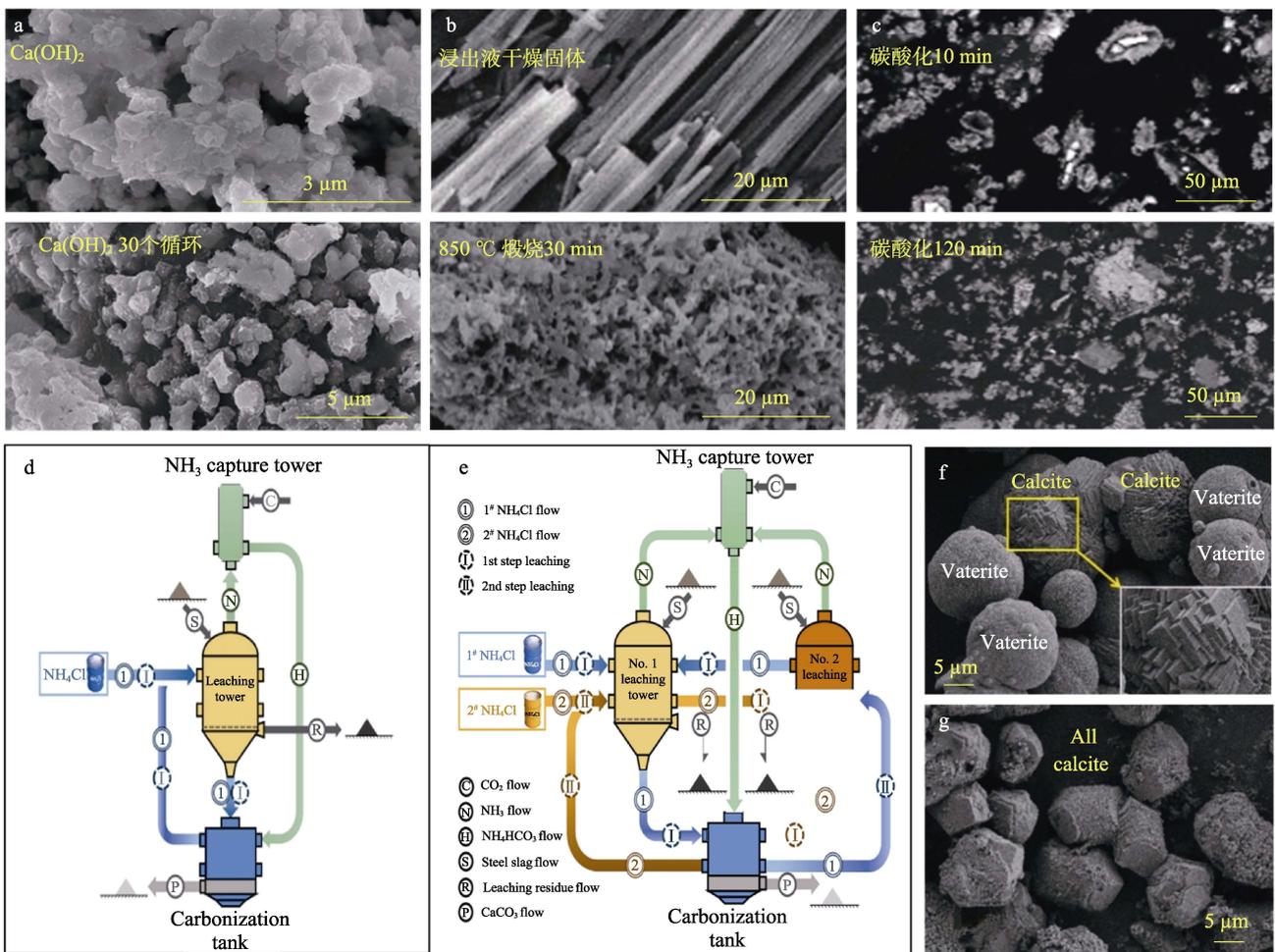


图 4 HNO<sub>3</sub> (a)<sup>[22]</sup>、CH<sub>3</sub>COOH (b)<sup>[15]</sup>、CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (c)<sup>[19]</sup>浸取钢渣所得前驱体或钙基材料的微观形貌；NH<sub>4</sub>Cl 一步法浸出工艺 (d) 及两步浸出法工艺流程示意图 (e)、浸出混合液 CO<sub>2</sub> 碳酸化产物 (f) 及 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 碳酸化产物 (g) 的微观形貌<sup>[20]</sup>

Fig. 4 Microscopic morphology of precursors and calcium-based materials obtained from steel slag treating with HNO<sub>3</sub> (a)<sup>[22]</sup>, CH<sub>3</sub>COOH (b)<sup>[15]</sup>, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (c)<sup>[19]</sup>; NH<sub>4</sub>Cl one-step leaching process flow diagram (d) and two-step leaching process flow diagram (e), as well as microscopic morphology of CO<sub>2</sub> carbonation products (f) and NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> carbonation product (g)<sup>[20]</sup>

WANG 等<sup>[19]</sup>以  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  为浸取剂, 采用浸取-通  $\text{CO}_2$ -碳酸化的方式制得  $\text{CaCO}_3$ , 探究了浓度、固液比、渣料粒度、反应时间的影响, 最佳浸出条件为:  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  浓度  $0.5 \text{ mol/L}$ 、常温常压、反应时间为  $240 \text{ min}$ 、渣料粒度  $<74 \mu\text{m}$ , 固液比为  $50 : 1 (\text{g} : \text{L})$ , 该条件下碳酸化效率和碳酸化能力分别为  $80.02\%$  和  $386.62 \text{ kg/t}$ , 5 次循环后仍分别保持在  $55.83\%$  和  $269.21 \text{ kg/t}$ , 微观形貌见图 4c。综上可知, 无论是何种浸提介质, 经“一步浸取-分离-沉淀-煅烧”均可制备出钙基吸附剂材料, 且制得的材料与原钢渣相比, 钙质量分数显著增加, 铁、硅、铝质量分数降低, 同时对  $\text{CO}_2$  的吸收和循环稳定性有不同程度的提升<sup>[15]</sup>。另外, 在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  一步浸提法 (图 4d) 的基础上, CHENG 等<sup>[20]</sup>提出两步浸出法优化浸出率, 该法采用新鲜的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液对钢渣进行 2 次浸出操作 (图 4e), 使钙浸出率在温和的条件下有效增加, 浸出率比一步法提高  $26.9\%$ ,  $\text{CO}_2$  及  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  碳酸化产物微观形貌如图 4f、g 所示。

综上所述, 钢渣直接碳酸化效果差, 且反应条件较为苛刻 (碳酸化时间长、高压等), 间接碳酸化是发展趋势。但针对目前的研究而言, 钢渣间接碳酸化仍存在一些不足, 如浸取过程需要大量的浸取剂, 且对制备钙基前驱体的含钙浸取混合液的 pH 调控要求较高, 这在一定程度上增加了工艺的复杂

性。如何使含钙浸取混合液转变为纯度较高的前驱体, 成为保障  $\text{CO}_2$  吸收的关键环节, 图 5 为钢渣制备钙基材料的工艺设计。

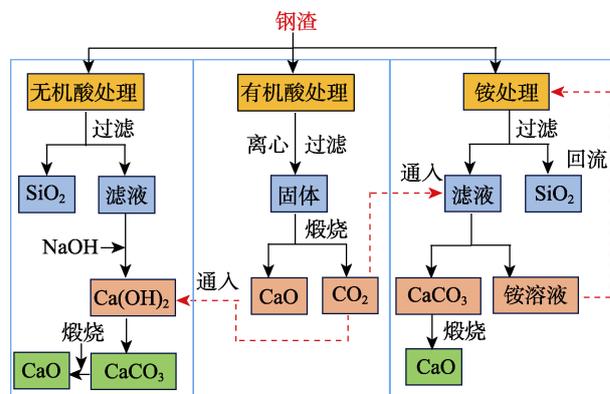


图 5 钢渣制备钙基材料工艺设计  
Fig. 5 Process design for preparing calcium-based materials from steel slag

### 2.2 电石渣及其改性吸收 $\text{CO}_2$ 性能

电石渣是聚氯乙烯工业生产过程中产生的以  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  为主要成分的固体废渣, 中国目前有  $340$  万  $\text{t}$  电石渣亟待处理<sup>[36]</sup>。电石渣主要是堆存处置, 仅有不到  $40\%$  被用于水泥生产, 堆存处理不仅腐蚀土壤且浪费钙资源<sup>[37-38]</sup>。电石渣的高钙量使其成为  $\text{CO}_2$  捕集领域的优质原料, 可通过直接捕集、浸取碳酸化制  $\text{CaCO}_3$ 、特殊合成法制吸附剂, 如图 6 所示。

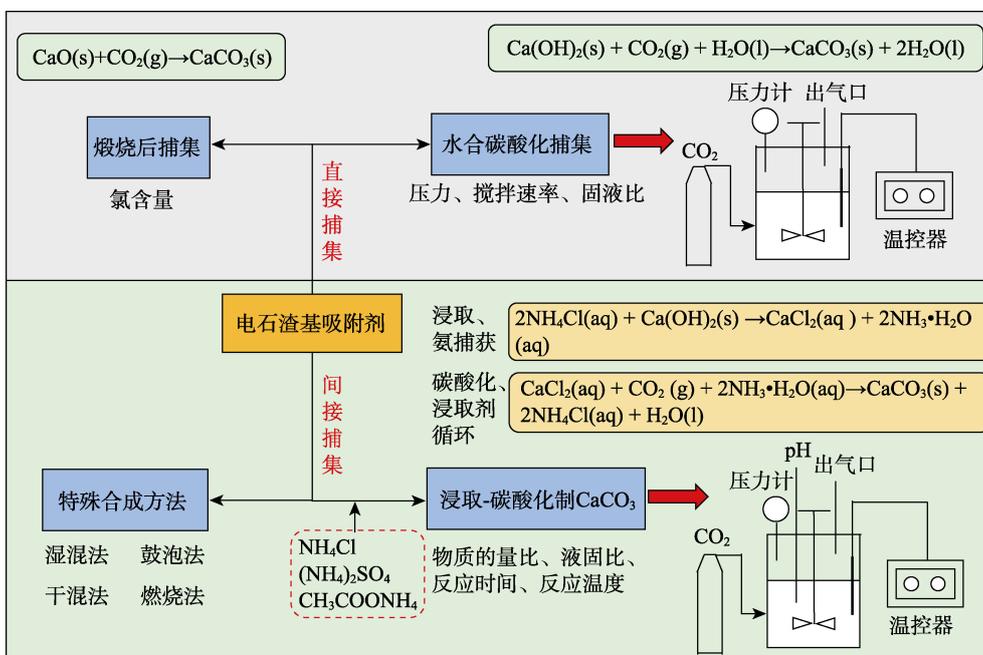


图 6 电石渣  $\text{CO}_2$  捕集途径示意图  
Fig. 6 Schematic diagram of carbon dioxide capture pathway of calcium carbide slag

电石渣直接捕集  $\text{CO}_2$  又分为煅烧后捕集和直接水合碳酸化捕集。其煅烧生成的  $\text{CaO}$  在  $650\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$  具有良好的  $\text{CO}_2$  捕集性能, 抗烧结能力强,  $20$  次钙循环后仍表现出良好的稳定性<sup>[37]</sup>, 碳酸化

转化率  $>30\%$ , 钙循环性能远大于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等商业材料<sup>[39]</sup> (图 7a、b)。值得一提的是, 无氯电石渣的  $\text{CO}_2$  捕集能力高于高氯电石渣<sup>[26]</sup>, 原因可能是高氯含量可能导致电石渣更容易烧结; 直接水合碳

酸化表现出比煅烧后捕集更好的 CO<sub>2</sub> 捕集效果,但缺乏相关循环性能测试。压力、搅拌速率、固液比等因素是影响水合碳酸化的关键因素,如对 CO<sub>2</sub> 矿化度的影响由大到小的顺序为:压力>搅拌速率>固液比,在搅拌速率 2000 r/min、压力 5×10<sup>6</sup> Pa、固液比 250 : 1 (g : L)、进浆速率 0.8 m/s、进水速率 2 m/s 的条件下,恒压连续操作方式下电石渣的 CO<sub>2</sub> 矿化量达到 470 mg/g<sup>[24]</sup>。WANG 等<sup>[12]</sup>在高压釜反应器中系统考察了温度、CO<sub>2</sub> 初始压力、液固比、搅拌速率对电石渣矿化封存 CO<sub>2</sub> 能力的影响(图 7c)。结果表明,在 65 °C、CO<sub>2</sub> 初始压力 1.5×10<sup>6</sup> Pa、液固比 15 : 1 (mL : g)、搅拌速率 200 r/min 下,电石渣固碳达 610.8 mg/g,碳酸化转化率为 62.04%。

电石渣浸取的浸取剂包括 NH<sub>4</sub>Cl、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>COOH 等铵盐,基本流程为浸取-调 pH-通 CO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub> 提纯/氨捕获/浸取剂循环,一般用氨水调

节 pH,氨水的加入使溶液中的氢氧化物大量增加,提高了整个浸出液的 CO<sub>2</sub> 捕集效率和体积。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的存在能改变 Ca<sup>2+</sup> 的浸出率,使球霰石的含量显著增加<sup>[40]</sup>,如采用 NH<sub>4</sub>COOH 浸出电石渣,可制备粒径 < 100 nm、纯度 98% 的球霰石<sup>[41]</sup>。ZHANG 等<sup>[9]</sup>以 NH<sub>4</sub>Cl 为浸取剂,钙浸出率影响由大到小的顺序为:物质的量比>液固比>反应时间>反应温度,最佳浸出条件为 50 min、40 °C、n(NH<sub>4</sub>Cl) : n[Ca(OH)<sub>2</sub>]=2.2 : 1,液固比 10 : 1 (mL : g),当 CO<sub>2</sub> 的体积分数为 12% 时,产物为粒径 < 10 μm 的轻质 CaCO<sub>3</sub>。LI 等<sup>[42]</sup>以 2.0 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为浸取剂,调 pH 和通 CO<sub>2</sub> 同时进行,最佳浸出条件为 40 °C、固液比 105 : 1 (g : L)、搅拌 30 min;最佳碳酸化条件为 25 °C、CO<sub>2</sub> 流量为 500 mL/min、n(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) : n(Ca<sup>2+</sup>)=2.4 : 1。将产物在 65 °C 下干燥 24 h,得到纯度约为 93%、平均粒径为 106 nm 的球霰石,该条件下,1 t 电石渣能捕集约 0.5 t 的 CO<sub>2</sub>,产生约 1.15 t 的 CaCO<sub>3</sub>。

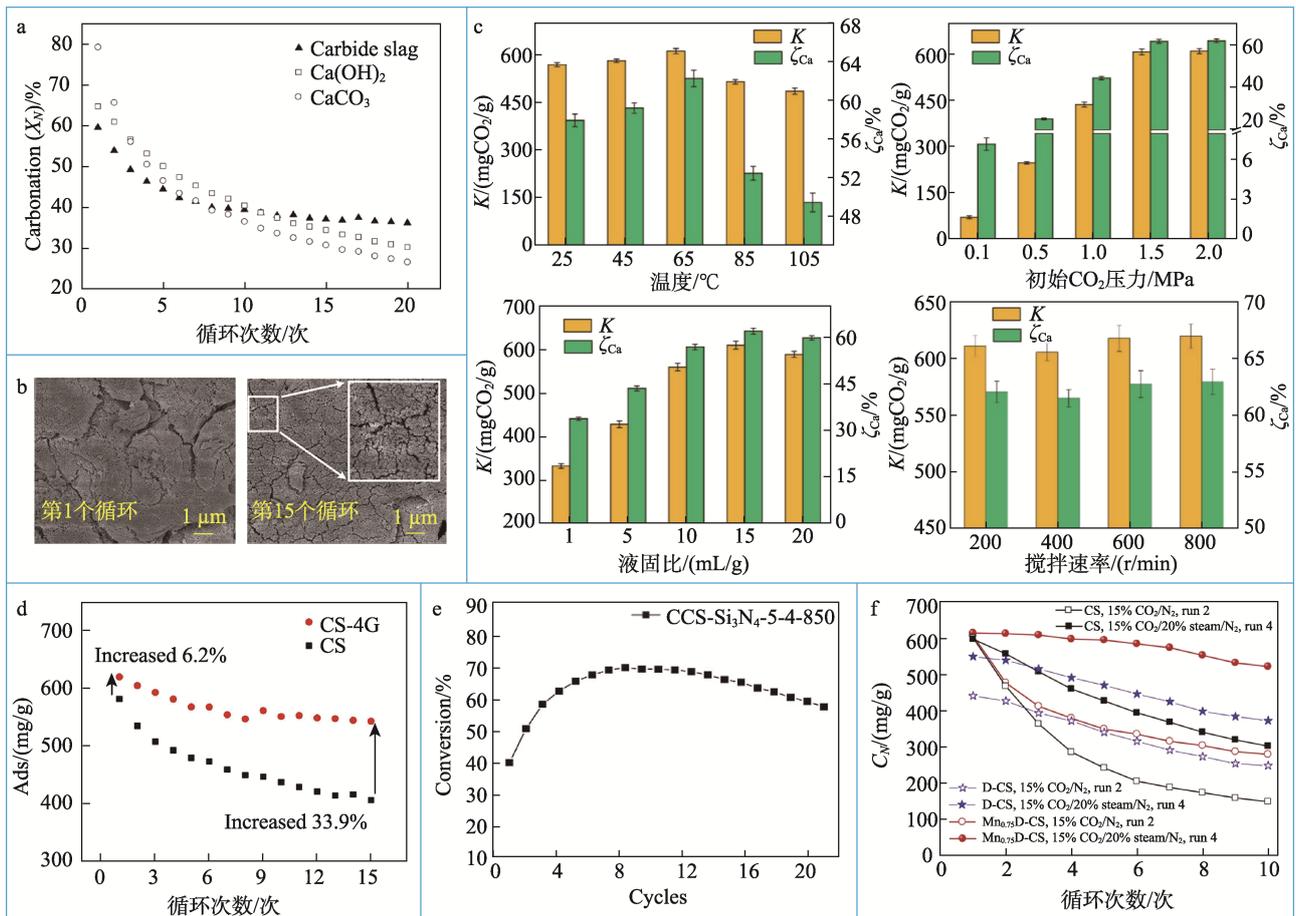


图 7 电石渣、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> 碳酸化转化率 ( $X_N$ ) (a) 及电石渣循环吸附后的微观形貌 (b)<sup>[39]</sup>; 温度、CO<sub>2</sub> 压力、液固比、搅拌速率对 CO<sub>2</sub> 吸附容量 ( $K$ ) 及碳酸化效率 ( $\zeta_{Ca}$ ) 的影响 (c)<sup>[12]</sup>; 鼓泡法 (d)<sup>[28]</sup>、干混法 (e)<sup>[3]</sup>、溶液燃烧法 (f)<sup>[27]</sup> 的吸附性能

Fig. 7 Carbonation conversion rate ( $X_N$ ) of calcium carbide slag, Ca(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> (a), as well as microscopic morphology of carbide slag after cyclic adsorption (b)<sup>[39]</sup>; Effects of temperature, CO<sub>2</sub> pressure, liquid-solid ratio and stirring speed on CO<sub>2</sub> adsorption capacity ( $K$ ) and carbonation efficiency ( $\zeta_{Ca}$ ) (c)<sup>[12]</sup>; Adsorption performances of bubbling method (d)<sup>[28]</sup>, dry mixing method (e)<sup>[3]</sup>, and solution combustion method (f)<sup>[27]</sup>

电石渣衍生钙基材料的合成方法有燃烧法、干混法、湿混法、鼓泡法。燃烧法以生物柴油副产物为燃烧剂及成孔剂, 历经“煅烧-水合-燃烧”; 鼓泡法将气体以鼓泡形式通入浆料进行碳酸化, 历经“水合-鼓泡-煅烧”; 干混法将电石渣与改性剂混合研磨后煅烧; 湿混法将电石渣、改性剂与去离子水混合制成悬浮液, 干燥后煅烧。不同方法制备的钙基材料的吸附性能及微观形貌具有较大的差异, 但均比原渣有很大的提升, 如采用燃烧法合成的水泥改性电石渣, 10 次吸附/解吸循环后 CO<sub>2</sub> 吸收容量可达 620 mg/g, 是原渣的 2.18 倍<sup>[25]</sup>; 湿混法合成的水泥改性电石渣 15 次循环后 CaO 的转化率达 58.3%, CO<sub>2</sub> 捕集量仍达 350 mg/g<sup>[29]</sup>。LIU 等<sup>[28]</sup>通过鼓泡法制备了孔结构稳定的钙基材料 (CS-4G), 15 次循环后吸附容量达 542.6 mg/g, 比原渣提升了 33.9% (图 7d)。GU 等<sup>[3]</sup>采用干混法制备了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 掺杂的钙基材料, 20 个循环后转化率为 57.09% (图 7e)。MA 等<sup>[27]</sup>采用溶液燃烧法制备了 Mn/Mg 负载型电石渣 (Mn<sub>0.75</sub>D-CS), 10 个循环后吸附容量为 520 mg/g, 是电石渣的 1.7 倍 (图 7f)。

综上所述, 电石渣的高 Ca(OH)<sub>2</sub> 质量分数使其不管是直接碳酸化、浸取-碳酸化制 CaCO<sub>3</sub> 还是合成法制吸附剂, 均具备较好的效果。因此, 在发展电石渣捕集 CO<sub>2</sub> 技术过程中, 应保证高循环能力的同

时尽可能降低制备和吸附成本。

### 2.3 其他工业钙基固废及其改性吸收 CO<sub>2</sub> 性能

其他工业钙基固废主要指石膏、赤泥和造纸白泥, 钙基材料制备和 CO<sub>2</sub> 捕集示意图见图 8。石膏分为脱硫石膏和磷石膏, 主要成分为 CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O。脱硫石膏是石灰石-石膏湿法脱硫工艺产生的工业废弃物, 中国每年的产量约 1×10<sup>8</sup> t<sup>[43]</sup>, 目前少量被应用于农业、建材等行业, 大部分仍是堆放处置。脱硫石膏制取 CaCO<sub>3</sub> 颗粒主要包括“煅烧-水解/氧化-碳酸化”和“碱浸-碳酸化”2 种途径。“煅烧-水解/氧化-碳酸化”步骤为: CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O 先还原煅烧分解为 CaS, 并在水中形成离子态, 然后通入 CO<sub>2</sub> 反应生成方解石<sup>[10]</sup>; “碱浸-碳酸化”步骤为: 首先直接和碱性溶液混合, 并通入 CO<sub>2</sub> 进行碳酸化, 也可在超声作用下进行碳酸化反应, 如以氨水为碱性溶液、在 50% 的超声振幅下可生成球霏石, 脱硫石膏转化率可达 98%<sup>[44]</sup>。调节碱的种类还可调控晶型, NaOH 为碱源可得方解石, 在此基础上氨水为碱源能生成球霏石<sup>[45]</sup>。在氨和脱硫石膏的悬浮液中, 聚丙烯酸的加入可大幅提高 Ca<sup>2+</sup> 的浓度, 进而提高 CaCO<sub>3</sub> 的纯度<sup>[46]</sup>, 甘氨酸的加入能促进球霏石的形成, 球霏石质量分数随着甘氨酸含量 (甘氨酸占脱硫石膏质量分数的 0~20%) 的增加不断增大 (60%~97%), 然后保持恒定<sup>[47]</sup>。

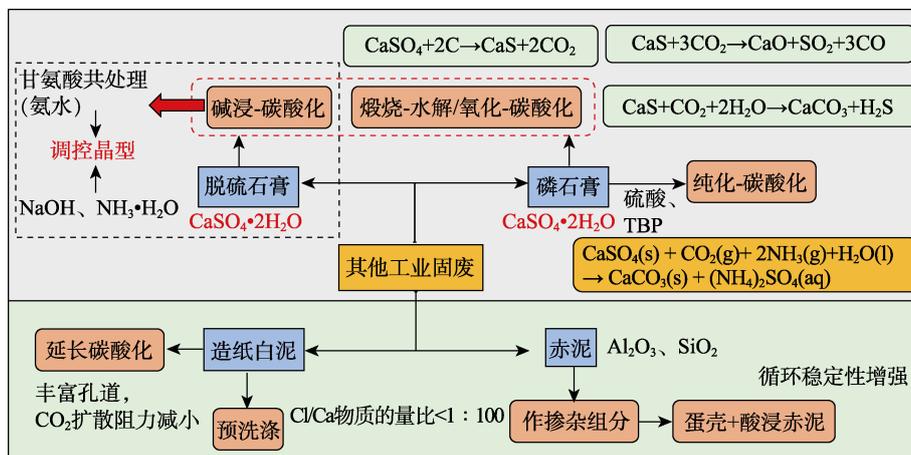


图 8 石膏、赤泥和造纸白泥制备碳酸钙的途径示意图

Fig. 8 Schematic diagram of preparation of calcium carbonate from gypsum, red mud and paper-making white mud

磷石膏是湿法磷酸生产过程中排放的固体废物, 除 CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O 以外, 还有未完全分解的磷矿、氟化物等, 全球每年产生约 1~2.8 亿 t 磷石膏, 中国约占 1/4, 目前只有 30% 的磷石膏被用于建材行业<sup>[48]</sup>, 其余仍是堆放处置。磷石膏制备 CaCO<sub>3</sub> (CaO) 方法与脱硫石膏类似, 也分为“煅烧-水解/氧化-碳酸化”和“碱浸-碳酸化”途径。煅烧后直接氧化, 在非等温过程中, 易发生副反应, CaS 不能完全转化

为 CaO, 在等温过程中, CaS 可完全转化为 CaO, 而且杂质具有催化作用, 使 CaS 与 CO<sub>2</sub> 的反应温度降低<sup>[48]</sup>。水解后碳酸化, 可在低温下制备 CaCO<sub>3</sub>, 低温 (20 °C) 和高 CO<sub>2</sub> 分压 (8×10<sup>4</sup> Pa) 能提高 CO<sub>2</sub> 吸收, 且温度的影响小于 CO<sub>2</sub> 分压<sup>[49]</sup>; 此外, 较低的液固比, 对 CO<sub>2</sub> 捕获能力更有利<sup>[50]</sup>。碱处理时, 固液比、温度和时间等是影响钙浸取的关键因素, MA 等<sup>[5]</sup>在超声作用下, 用 1.4 mol/L 氨水处理磷

石膏, 最终实现 CO<sub>2</sub> 捕集效率达 95% 以上, 各因素对 Ca<sup>2+</sup> 的浸出影响结果见图 9a。LU 等<sup>[16]</sup>在气 (CO<sub>2</sub>) - 液 (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) - 固 (磷石膏) 三相体系中反应、结晶, 得到纳米 CaCO<sub>3</sub>, 经煅烧得到了纳米 CaO, 10 次煅烧 - 碳酸化循环后, CO<sub>2</sub> 吸附容量仍保持

270 mg/g。不同于以上 2 种方法, ZHANG 等<sup>[51]</sup>采用硫酸和磷酸三丁酯 (TBP) 纯化磷石膏, 随后用氨强化碳酸化反应, 该法使石膏 (CaSO<sub>4</sub>) 纯度提高到 99% 以上, 白度达到 92% 以上, 每吨磷石膏可分离约 59.17 kg 杂质和 661.93 kg 重质 CaSO<sub>4</sub>。

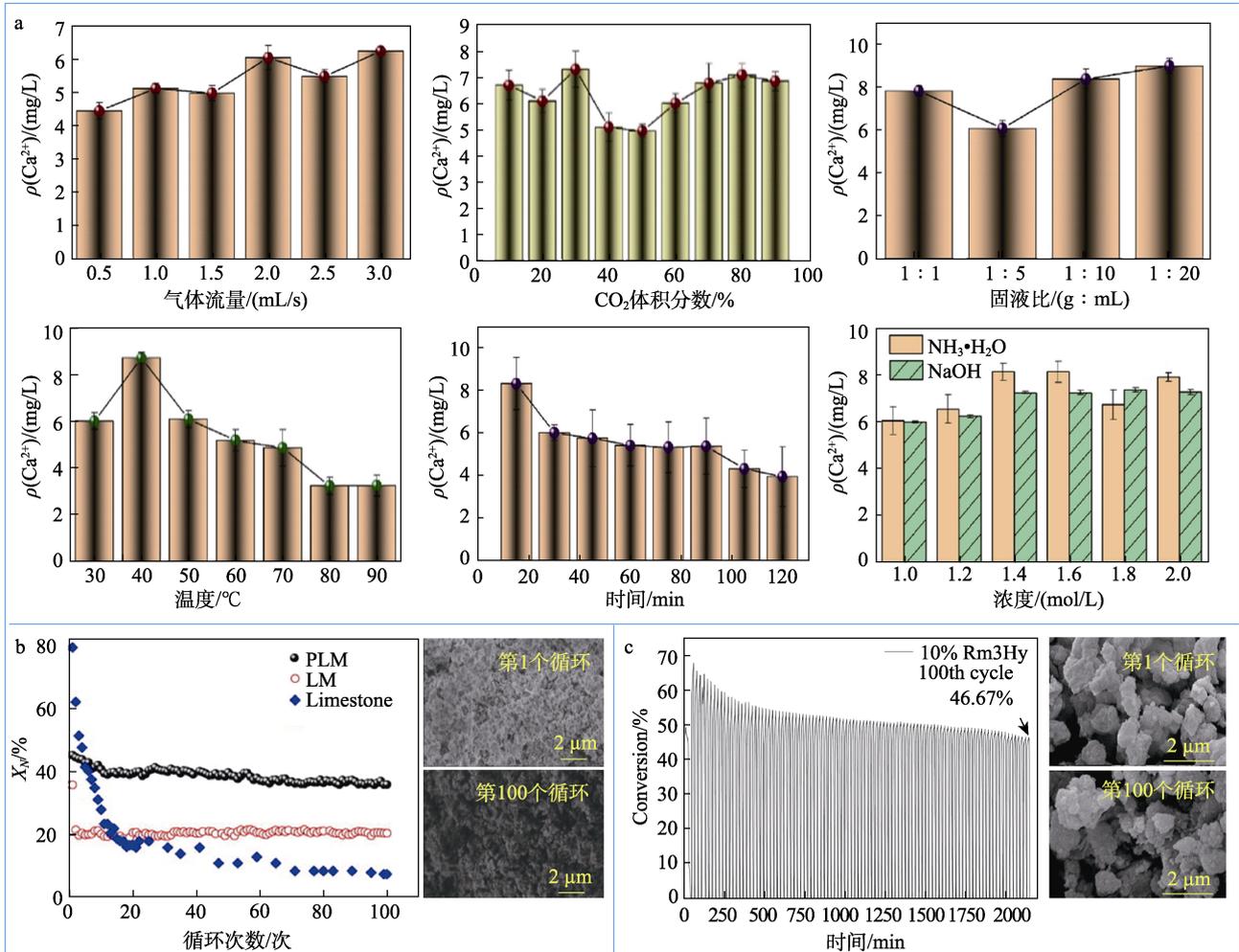


图 9 不同因素对磷石膏 Ca<sup>2+</sup> 浸出的影响 (a)<sup>[5]</sup>; 预洗涤前后的造纸白泥经 100 次吸附/脱附的循环性能及其微观形貌 (b)<sup>[30]</sup>; 蛋壳/赤泥复合材料经 100 次吸附/脱附的循环性能及其微观形貌 (c)<sup>[31]</sup>

Fig. 9 Effects of different factors on Ca<sup>2+</sup> leaching from phosphogypsum (a)<sup>[5]</sup>; Adsorption/desorption cycle stability for 100 cycles of papermaking white mud with/without pre-washing and corresponding micromorphology (b)<sup>[30]</sup>; Adsorption performance and microscopic morphology of eggshell/red mud composite material for 100 adsorption/desorption cycles (c)<sup>[31]</sup>

造纸白泥是造纸厂在碱回收过程中, 在苛化阶段产生的废物, 主要由 CaCO<sub>3</sub> 和残留的金属离子 (如 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>) 组成, 中国白泥年产量 > 5.5 × 10<sup>7</sup> t, 少量被用于原位捕获 SO<sub>2</sub>、酸性土壤的改性剂、建材方面<sup>[52]</sup>, 大部分仍被填埋处理。氯含量也是影响造纸白泥 CO<sub>2</sub> 捕集能力的重要因素, 过高的氯含量将降低吸附容量, 因此, 需要用预洗涤工艺降低氯含量。SUN 等<sup>[30]</sup>研究表明, 当 n(Cl) : n(Ca) < 1 : 100 时, 预洗过程足够有效, 氯的质量分数由 0.88% 下降至 0.30%, 100 次循环后的碳酸化转化率仍保持在 36% 左右, 分别是未洗涤白泥 (PLM) 和石灰石 (LM) 的

1.8 和 4.8 倍, 循环性能及微观形貌如图 9b 所示。为进一步提升捕集性能, 可考虑对其进行延长碳酸化时间, 即在 700 °C 和 100% CO<sub>2</sub> 下碳酸化 3~12 h, 该法能够改善微观结构, 增加 10~100 nm 的孔道和孔体积, 减小 CO<sub>2</sub> 的扩散阻力, 高效利用吸附剂的比表面积<sup>[6]</sup>。

赤泥是氧化铝生产过程中排放的强碱性固体废物, 矿物组成复杂, 含有氟、铝等多种杂质, 目前中国赤泥的累计库存量已 > 1 × 10<sup>6</sup> t, 通常被用在建材等行业, 但总体利用率仅 8%<sup>[7]</sup>。赤泥直接碳酸化吸附效果有限, 直接水合碳酸化的吸附容量仅为 15.5 mg/g<sup>[14]</sup>, 经高温活化后吸附容量提升至

52.89 mg/g<sup>[7]</sup>。赤泥适合作为钙基材料的掺杂组分, 其高质量分数的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 是改善吸收剂 CO<sub>2</sub> 循环捕获性能的理想惰性组分。如 HE 等<sup>[31]</sup>以廉价的蛋壳和酸浸处理后的赤泥为原料, 采用干混法合成了 CaO 基材料 (10% Rm3Hy), 该吸附剂的碳酸化转化率在前 50 个循环中从 66.96%降至 51.57%, 100 次循环后仍具有 46.67%的转化率, 循环性能及微观形貌如图 9c 所示。

综上所述, 相较于钢渣和电石渣, 石膏、赤泥和造纸白泥在用作或衍生制备钙基材料方面的研究较少, 石膏在 CO<sub>2</sub> 捕集中的侧重点为制备 CaCO<sub>3</sub>, 但大多数研究缺乏后续的循环吸附测试, 而一些纯化石膏的方法虽能大幅提高纯度和白度, 但随后的碳酸化过程需要用到氨气强化碳酸化反应, 从纯化到碳酸化均增加了额外的成本; 造纸白泥的预洗涤

工艺可明显降低氯含量, 提升吸附性能, 但该工艺会消耗大量的去离子水, 一定程度上增加了经济和环境负担, 需考虑洗涤废水的二次利用; 赤泥用作掺杂组分能大幅提升循环性能, 但掺杂量较小, 且需要经过预处理才可掺杂, 为此, 可尝试其他钙基固废的处理方式来实现效能的提升。

从上述 6 种工业钙基固废的碳捕集现状发现, 目前主要是酸浸、碱浸或碳酸化方法富集工业钙基固废的钙质资源, 很少涉及其他的改性手段和方法。借鉴常规钙基吸附剂的强化途径 (图 10) 有望进一步提高工业钙基固废衍生的钙基材料的 CO<sub>2</sub> 捕集效能和循环稳定性, 这些途径的实质是通过减小粒径、调控形貌或进行改性来改善吸附剂的比表面积、孔径大小, 使之有利于 CO<sub>2</sub> 的扩散、迁移, 进而实现 CO<sub>2</sub> 的高效捕集。

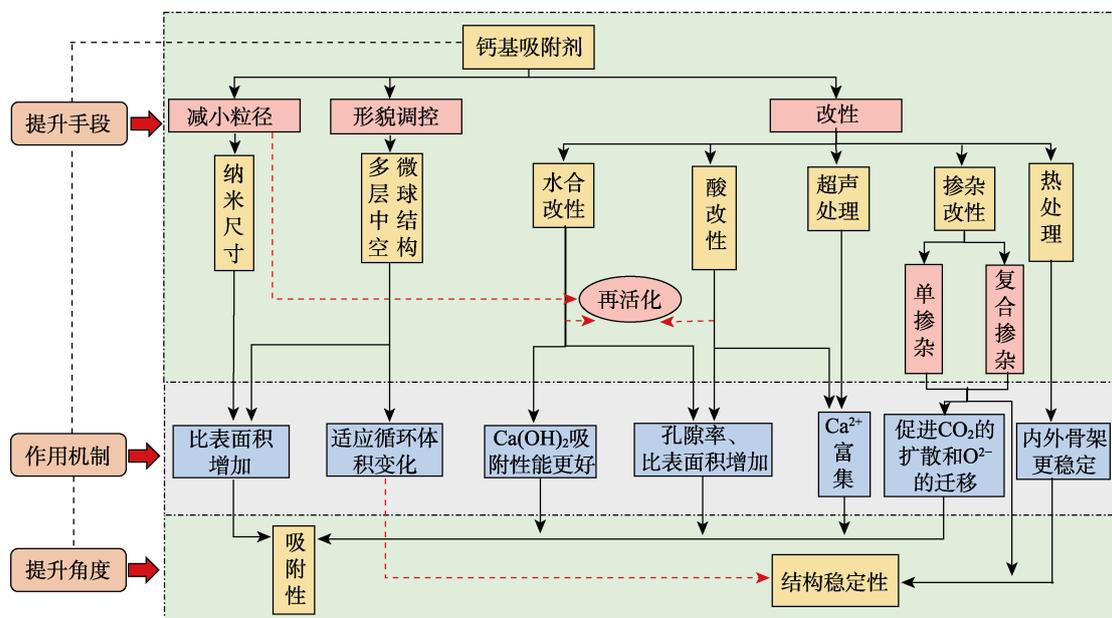


图 10 常规钙基吸附剂 CO<sub>2</sub> 捕集的强化途径

Fig. 10 Carbon dioxide capture enhancement pathway of conventional calcium-based adsorbents

从图 10 可以看出, CO<sub>2</sub> 捕集的强化途径主要包括水合改性、酸改性、形貌调控、热处理、超声处理、掺杂改性等, 可通过一种或者几种耦合增强吸附剂效果, 改性钙基材料的微观形貌结构见图 11<sup>[53-61]</sup>。减小吸附剂粒度是提升其性能的一种有效方法, 失活的吸收剂也可通过减小其颗粒尺寸来使其再活化<sup>[53]</sup>。小粒径颗粒在钙循环中失活速率更慢, 原因是其比表面积主要为外比表面积, 烧结导致的孔堵塞对总比表面积影响较小<sup>[62]</sup>。通过调控微观形貌制成球形、中空微球、多层中空微球等结构 (图 12a) 可使活性位点暴露, 循环稳定性增强<sup>[56]</sup>, 以碳球模板法为例, 主要有 2 种方法来制备中空微球, 一是以碳球为模板、尿素为沉淀剂, 将钙富集在模板上, 最后将模板

去除, 如图 12b、c 所示<sup>[60,63]</sup>; 二是先将钙和惰性元素混合得到前驱体溶液, 用超声将碳微球分散在前驱体溶液中, 最后将模板去除, 如图 12d 所示<sup>[59]</sup>。水合改性可提高循环吸附效率<sup>[64]</sup>, 还能使吸附剂再活化。原理是在碳酸化阶段促进 CO<sub>2</sub> 扩散通过 CaCO<sub>3</sub> 层, 在煅烧阶段提高 CaCO<sub>3</sub> 生成 CaO 的转化速率的同时还可降低 CaCO<sub>3</sub> 的分解温度, 缩短分解时间<sup>[65]</sup>, 具体表现在: 水蒸气使材料表面的孔隙率增加, 且生成的 Ca(OH)<sub>2</sub> 结构不稳定, 容易塌陷和开裂, 进而使吸附材料获得较大的比表面积; 酸改性可实现 Ca<sup>2+</sup> 富集, 同时能产生气体和小分子物质, 丰富材料孔隙, 且也能使吸附剂再活化; 热处理可增强吸附剂的循环稳定性<sup>[66]</sup>, 原理是经高温处理后吸附剂内部形成硬

骨架,这可能使吸附剂活性随着循环次数的增加而增加<sup>[67]</sup>。超声在钙基吸附剂制备领域被用作搅拌,能有效提高  $\text{Ca}^{2+}$  的浸出率,相比机械搅拌,超声条件下固碳效果显著增强,原理是当含钙相释放出钙时,  $\text{SiO}_2$  等杂质会在钙顶部形成多孔层,而超声可有效破坏和去除多孔层,更新颗粒的表面积<sup>[68]</sup>,超声一般

与其他方法耦合使用。掺杂改性从吸附剂结构稳定性和气体、离子迁移角度出发,掺入塔曼温度较高的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等惰性组分作为支撑骨架,提高其循环稳定性<sup>[57,69-71]</sup>;掺入富含氧空位的金属氧化物 ( $\text{CeO}_2$  等<sup>[57,70]</sup>) 和碱金属 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaCl}$  等) 熔盐具有良好的氧迁移率、易于  $\text{CO}_2$  扩散<sup>[72-74]</sup>。

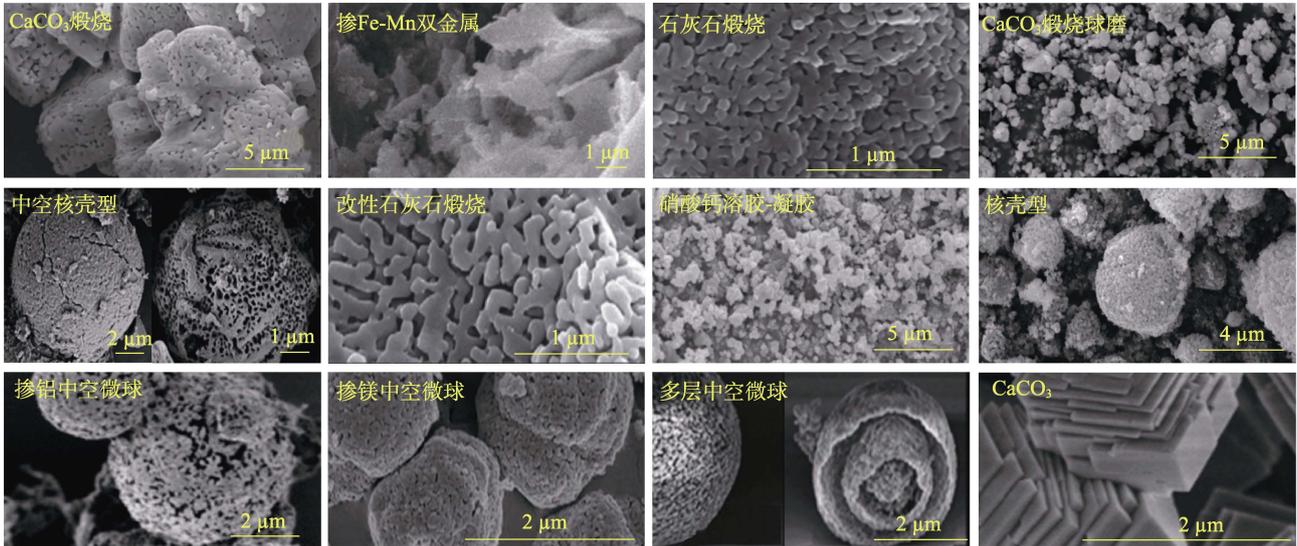


图 11 常见钙基吸附剂改性后的微观形貌<sup>[53-61]</sup>

Fig. 11 Microscopic morphology of common calcium-based adsorbents after modification<sup>[53-61]</sup>

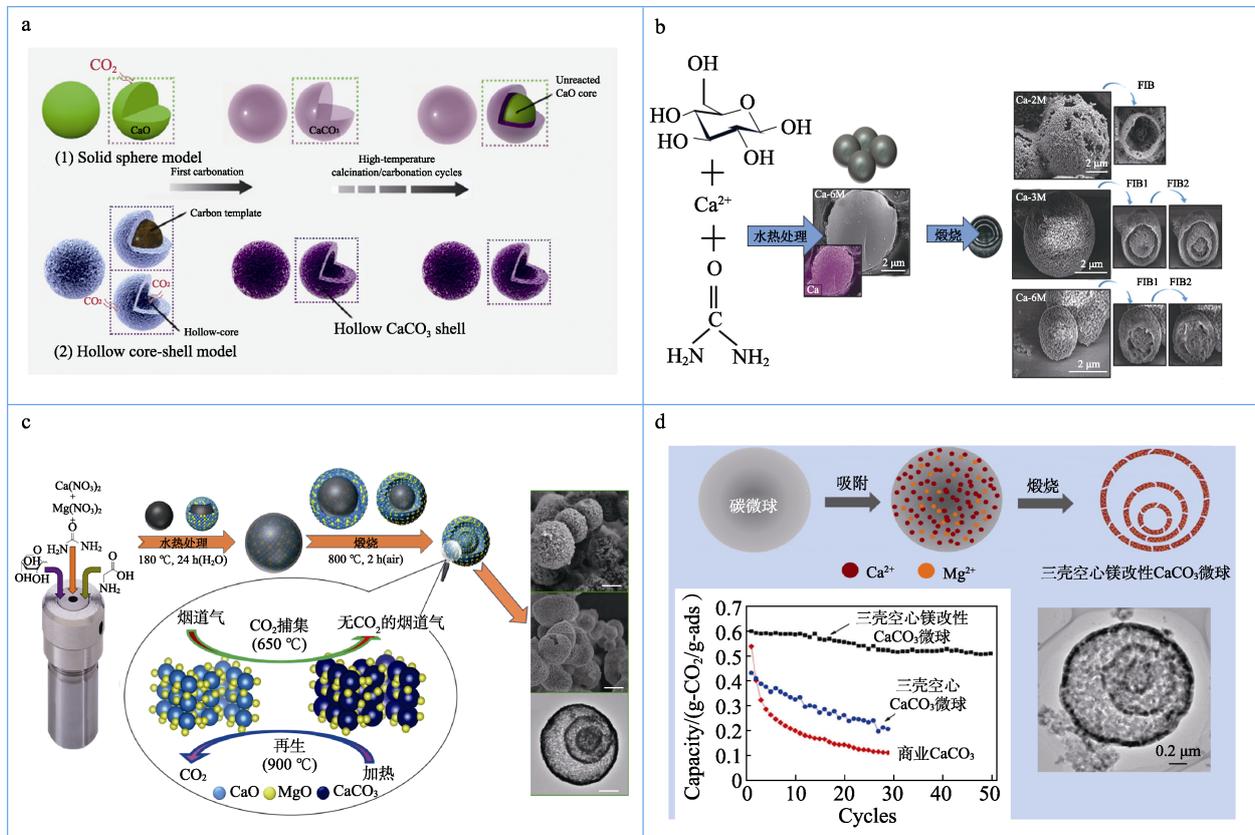


图 12 空心核壳模型与实心球模型示意图 (a)<sup>[56]</sup>; 多壳中空微球 (b<sup>[60]</sup>、c<sup>[63]</sup>); 三壳空心镁改性微球的制备路线及循环吸附性能 (d)<sup>[59]</sup>

Fig. 12 Schematic diagram between hollow core-shell model and solid sphere model (a)<sup>[56]</sup>; Multi shell hollow microspheres (b<sup>[60]</sup>, c<sup>[63]</sup>); Preparation route and cyclic adsorption performance of three shell hollow magnesium modified microspheres (d)<sup>[59]</sup>

可见, 选择适宜的改性手段对工业钙基固废衍生的钙基材料进行改性, 有望进一步提升其吸附效能和循环稳定性。

## 2.4 成本估算

对浸取和碳酸化阶段进行初步估算和总结。其中, 浸取成本来自浸取剂及浸取过程中的能耗, 以盐酸浸取钢渣为例, 钢渣 CaO 质量分数按 50% 计, 质量分数 31% 的工业浓盐酸价格约为 100 元/t (来自生意社)、工业水的价格为 3 元/t、搅拌耗电为 2 度/h、电费为 1 元/度, 在 1 mol/L 盐酸、固液比 100 : 1 (g : L)、浸取 4 h 的条件下, 质量分数 31% 的工业浓盐酸 1 t 可处理约 0.85 t 的钢渣, 浸取成本约 131 元, 根据实验估计, 需要加入约 0.4 t NaOH 将 pH 调为 12.6, 假设 32% (质量分数) 液碱的价格为 800 元/t (来自生意社), 加入 NaOH 的成本 1000 元, 总成本为 1131 元, 可见 NaOH 调 pH 的方式成本较高, 还需调整工艺降低成本, 为此在单纯浸取的基础上, JO 等<sup>[75]</sup>将电解 NaCl 工艺和浸取工艺结合, 使浸取-调 pH-矿化形成完整的工艺路线, 省去酸碱成本, 最终得到高纯纳米 CaCO<sub>3</sub>。与盐酸浸取相比, NH<sub>4</sub>Cl 浸取在后续的步骤中不需要大量的 NaOH 调 pH, 省去了大部分成本, 且 NH<sub>4</sub>Cl 可循环使用, 进一步降低了成本, 假设 NH<sub>4</sub>Cl 的价格为 510 元/t (来自生意社), 在浓度 1 mol/L、固液比 100 : 1 (g : L)、浸取 4 h 的条件下, 1 t NH<sub>4</sub>Cl 可处理约 1.9 t 钢渣, 浸取成本为 574 元, 若钙浸出率为 80%, 则固定 CO<sub>2</sub> 为 0.42 t, 假设 CO<sub>2</sub> 的价格为 600 元/t, 则总成本为 826 元, 成本大幅降低。

由于钢渣中的钙相较于稳定, 因此整体工艺的成本较高, 较钢渣而言, 电石渣的成本相对较低。如 YUAN 等<sup>[24]</sup>使用电石渣含水矿化方式, 根据实验计算和软件模拟, 矿化 1 t CO<sub>2</sub> 可将 2.37 m<sup>3</sup> 水从 300 K 加热到 322.9 K, 提取热量达 227.95 MJ。运行费用为 80.16~84.46 kW·h, 若发电效率为 40%, 则需 0.025 t 燃煤, 其完全燃烧释放的 CO<sub>2</sub> 远小于吸收的 CO<sub>2</sub>。ZHANG 等<sup>[9]</sup>研发的 NH<sub>4</sub>Cl 浸取制轻质 CaCO<sub>3</sub> 工艺, 根据软件模拟, 除去能耗等成本后矿化利润可达 2100 元/t CO<sub>2</sub> 以上。

综上所述, 以典型钙基固废 (钢渣、电石渣等) 为钙源合成钙基吸附剂, 在节约石灰石资源的同时, 实现了钙基固废的高值资源化利用, 环境和经济效益显著。

## 3 碳酸化模型及机理解析

钙基材料吸收 CO<sub>2</sub> 过程的实质是钙循环过程, 即废气中的 CO<sub>2</sub> 与 CaO 颗粒接触后被捕获, 在碳酸化反应器中形成 CaCO<sub>3</sub>, 随后将其引入煅烧炉, 煅

烧后又生成 CaO, 高纯度的 CO<sub>2</sub> 被收集进行后续资源化利用<sup>[76]</sup> (图 13a)。CaO 和 CO<sub>2</sub> 之间的反应属于典型的气-固反应, 涉及化学反应式  $\text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$  ( $\Delta H_{298\text{K}} = -178 \text{ kJ/mol}$ ) 和  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$  ( $\Delta H_{298\text{K}} = +178 \text{ kJ/mol}$ )。可从宏观和微观的角度对钙基材料吸收 CO<sub>2</sub> 作用机制进行阐述, 宏观上可将吸收过程分为 2 个阶段: 首先是快速反应阶段, CaO 和 CO<sub>2</sub> 在吸附剂表面快速反应生成 CaCO<sub>3</sub>, 之后进入慢速反应阶段, 生成的 CaCO<sub>3</sub> 在吸附剂上形成碳酸化层, 阻碍碳酸化反应速率 (图 13b<sup>[53]</sup>); 从微观层面出发 (图 13c<sup>[77]</sup>), WU 等<sup>[77]</sup>认为, 在 CaO-CaCO<sub>3</sub> 界面涉及 CO<sub>2</sub> 扩散、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 O<sup>2-</sup> 的迁移、CaCO<sub>3</sub> 的生成。首先, CO<sub>2</sub> 分子扩散到吸附剂的表面和内部, 且与 O<sup>2-</sup> 结合成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 而形成的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与 CaO 反应生成 CaCO<sub>3</sub> 和 O<sup>2-</sup>。由微观反应原理可知, O<sup>2-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的迁移对于碳酸化反应来说是至关重要的, 而氧空位 (V<sub>O</sub>) 能促进离子迁移。金属氧化物在高温、还原处理等操作条件下会造成晶格中氧的脱离, 致使氧缺失形成氧空位, 进而提升离子的扩散、迁移能力<sup>[78-80]</sup>。钙基材料经改性, 在产物层中构建由氧空位存在引起的固态离子传输通道, 会使碳酸化过程产生独特的三阶段耦合机制 (反应-耦合-扩散), 促进吸附剂在循环中保持较高的活性<sup>[81]</sup>。REN 等<sup>[81]</sup>通过水合离子吸附法将 Na<sup>+</sup> 包裹在 Ca(OH)<sub>2</sub> 颗粒中, 结果表明, Na 可能取代了 Ca, 为了保持电荷平衡, O<sup>2-</sup> 在 Na 取代 Ca 后失去电子, 并离开晶格, 从而形成氧空位, 大规模离子交换有助于产生更多的氧空位, 从而进一步提高吸附剂的反应性, 如图 13d 所示。GUO 等<sup>[82]</sup>制备了 Zr-Ce 添加剂 CaO 基吸收剂 (Ca/Zr/Ce), 根据吸附剂的 XPS 可知, Ce<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 同时存在, Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶相中 Ce<sup>4+</sup> 和 Zr<sup>4+</sup> 的存在可形成氧空位, 如图 13e 所示, 这有利于 CO<sub>2</sub> 的扩散和 O<sup>2-</sup> 的迁移。Zr-Ce 的加入使 Ca 2p 和 Zr 3d 的核心能级向高结合能方向转变, 表明 Ca<sup>2+</sup> 和 Zr<sup>4+</sup> 的电子云密度降低, 显著增强了 O<sup>2-</sup> 的吸附。基于磁性氧化物中相邻磁性离子间的双交换作用会导致产生更多的氧空位, GUO 等<sup>[54]</sup>在钙基材料中引入变价态的双金属氧化物 (Fe-Mn), 相邻的 Fe 和 Mn 金属离子之间具有不同的 d 轨道占据率, 通过中间氧 p 轨道可以发生磁性金属氧化物的双交换作用, 促进了氧空位的产生, 有效地提高了钙基吸附剂对 CO<sub>2</sub> 的亲合力, 增强了 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的扩散和 O<sup>2-</sup> 的迁移, 如图 13f、g 所示, 而且 Fe 和 Mn 的协同作用能显著降低碳酸化反应的活化能。由此可增加吸附剂上的氧空位来间接促进碳酸化反应的进行。

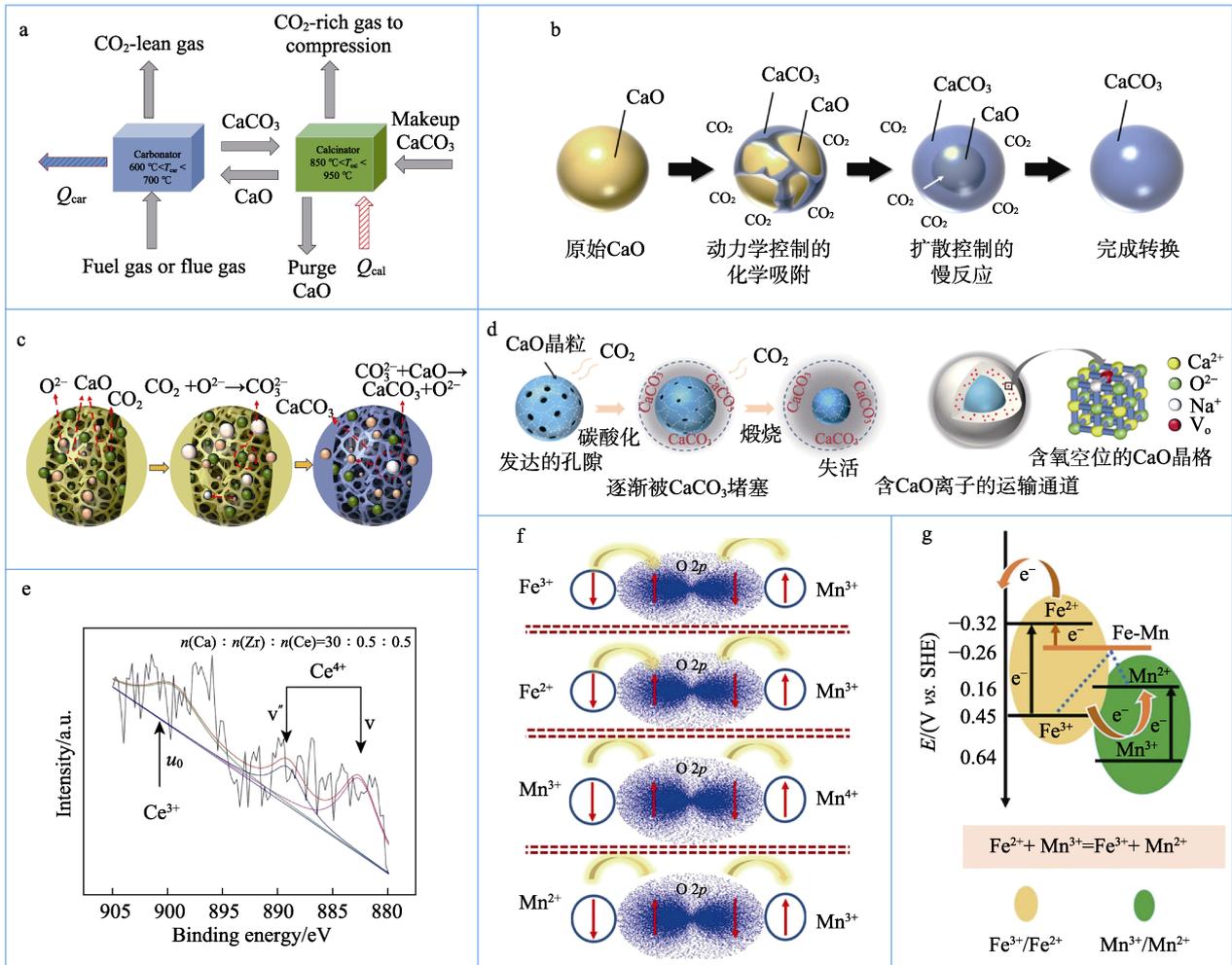


图 13 钙循环示意图 (a)<sup>[76]</sup>; 碳酸化宏观反应示意图 (b)<sup>[53]</sup>; 碳酸化微观反应示意图 (c)<sup>[77]</sup>; Na<sup>+</sup>改性吸附剂改性机理示意图 (d)<sup>[81]</sup>; Ca/Zr/Ce 吸附剂中 Ce 3d 的 XPS 谱图 (e)<sup>[82]</sup>; 双交换原理示意图 (f)<sup>[54]</sup>; 异质结氧化-还原机理示意图 (g)<sup>[54]</sup>

Fig. 13 Schematic diagram of calcium cycle (a)<sup>[76]</sup>; Schematic diagram of macroscopic reaction of carbonation (b)<sup>[53]</sup>; Schematic diagram of microscopic reaction of carbonation (c)<sup>[77]</sup>; Schematic diagram of modification mechanism of Na<sup>+</sup> modified adsorbent (d)<sup>[81]</sup>; Ce 3d XPS spectrum of Ca/Zr/Ce adsorbent (e)<sup>[82]</sup>; Schematic diagram of double exchange principle (f)<sup>[54]</sup>; Schematic diagram of heterojunction-redox mechanism (g)<sup>[54]</sup>

在吸附剂中加入惰性物质，可加强其结构的稳定性、减轻烧结，从而保持吸附剂较高的循环稳定性。烧结的原因是 CaO 碳酸化温度低于 CaCO<sub>3</sub> 分解温度，两者温差导致 CaO 晶粒之间结合团聚，孔结构塌陷堵塞，造成吸附剂孔隙率和比表面积降低<sup>[83]</sup>，且在钙循环时因体积变化产生的机械应力会破坏吸附剂的结构，加速烧结作用，最终导致吸附剂失活。惰性组分作为吸附剂的骨架，可有效缓解烧结。在引入惰性组分的基础上，为加强吸附剂的结构稳定性，还可将吸附剂制备成单层或多层的中空微球结构，该结构中心空隙提供的体积可适应材料在 CO<sub>2</sub> 捕获和再生循环期间经历的体积变化<sup>[63]</sup>，同时还可显著降低碳酸化反应的活化能；此外，对比单壳结构，多壳结构可增加填充密度，提供更多 CO<sub>2</sub> 吸收活性位点的同时，还不会损害空间可用性<sup>[84]</sup>。

#### 4 结束语与展望

高效捕集 CO<sub>2</sub> 已成为“碳达峰”和“碳中和”战略目标及“十四五”规划中的行动方案背景下亟待解决的重大问题，钙基材料凭借独特的优势，已成为最具发展前景的高温脱碳材料之一，利用活性组分 CaO 的碳酸化、煅烧脱碳反应实现 CO<sub>2</sub> 的循环捕集。但常规钙基材料〔商业 Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub> 等〕成本高、循环吸附失活率高，因此，考虑将典型钙基固废（钢渣、电石渣等）作为或构筑钙基材料，该法不仅可节约天然资源，还可实现钙基固废的高值资源化利用，符合“以废治废、以废治污”的环保理念。

工业固废制备钙基材料主体可分为三步，首先采用酸、碱、铵溶液（HCl、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、NH<sub>4</sub>Cl 等）

对废渣进行浸取得到富钙溶液;然后采用干燥、调pH、通 $\text{CO}_2$  ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )的方式得到钙基材料;最后高温煅烧。除此之外,工业固废因自身的不同特点及一些特殊的处理方法,如电石渣的燃烧法,石膏的煅烧水解,造纸白泥的预洗涤等。以此得到的材料会因其中所含杂质( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 等)而使初始吸附容量受到影响,但在后续的循环吸附中能表现出远高于商业钙基材料的循环稳定性。为提高衍生钙基材料的初始吸附容量及进一步加强循环稳定性,可采用减小粒径、调控形貌或改性的方法强化/改善吸附剂的比表面积、孔径大小,使之有利于 $\text{CO}_2$ 的扩散、迁移,进而实现碳的高效捕集。

碳酸化反应的实质是 $\text{CO}_2$ 扩散、 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{O}^{2-}$ 的迁移及 $\text{CaCO}_3$ 的生成,烧结的实质是 $\text{CaO}$ 晶粒之间结合团聚、孔结构塌陷堵塞,造成吸附剂孔隙率和比表面积降低,由此可针对性地采用特殊方法提高碳酸化反应效率、缓解 $\text{CaO}$ 晶粒团聚和孔结构的破坏,如掺杂富含氧空位的金属氧化物;掺杂耐高温的惰性基质;通过调控微观形貌制成球形、中空微球、多层中空微球等结构。

工业固废来源广泛、堆存量巨大,其衍生的钙基材料具有巨大的应用潜力,未来应从以下4个方面加强研究:

(1) 提升吸附容量和吸附效率。在缩小实际吸附容量与理论吸附容量差距的同时,进一步提升吸附效率,氧空位和中空微球在这方面具有较大的潜力,但这2种方式单独进行工艺较为复杂,在现有研究下,可将2种方式结合,以简化工艺及节约成本;

(2) 减缓烧结。减缓烧结作用是实现工业碳捕集的必要条件,而掺杂改性和形貌调控是实现此目标的2种有效途径。可掺杂富含氧空位的惰性金属氧化物,同时结合中空微球形貌,实现提升吸附容量和吸附效率的同时,减缓烧结作用;

(3) 优化工艺条件。实验室的吸附条件与工业实际条件存在差别,在用于工业吸附前还需对吸附条件进一步优化和探索。工业废气成分复杂,而目前的大多数研究吸附气体较为单一,因此,还需进行混合气的吸附性能实验;

(4) 减少工艺成本。减少吸附剂的合成成本、吸附运行成本和吸附剂再生成本。由成本核算可知,吸附剂的合成成本来源于浸取剂、工艺能耗及后续的碳酸化成本。减少浸取剂成本,首先,需要根据固废的组成选取合适的浸取剂;其次,在保证较高浸出率的条件下调整浸出参数以降低成本;最后,可收集浸取废液循环利用,进一步减少成本,而由于浸取剂价格相对较高,因此可根据实际情况将浸取剂制备工艺与浸取工艺结合,精简工艺步骤。能

耗方面可收集矿化时的热量及工业废热作为能量来源;碳酸化方面,大规模捕集时,可将部分 $\text{CO}_2$ 用作碳酸化的碳源,也可将 $\text{NaOH}$ 制备工艺结合到整个工艺,此外,还可将酸浸产生的 $\text{SiO}_2$ 用作合成沸石等材料的硅源,进一步提升废渣的利用价值,从侧面减少成本。吸附运行成本来源于吸附时的高温条件,要降低成本可通过回收工业废热来实现。吸附剂再活化的成本来源于吸附剂的结构恢复,可用合成时产生的废酸、碱、铵改性实现。

#### 参考文献:

- [1] CEADs (2023). Real time carbon data[EB/OL]. <https://carbonmonitor.org.cn/>.
- [2] YI Y R, LIN Y, DU Y C, *et al.* Accelerated carbonation of ladle furnace slag and characterization of its mineral phase[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 276: 122235.
- [3] GU B J, ZHANG Y Q, PUDUKUDY M, *et al.* Study and kinetic analysis of calcined carbide slag doped with silicon nitride for cyclic  $\text{CO}_2$  capture[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 259: 124016.
- [4] AAKRITI, MAITI S, JAIN N, *et al.* A comprehensive review of flue gas desulphurized gypsum: Production, properties, and applications[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 393 (Suppl C): 131918.
- [5] MA Y, SHENG J J, LI T Y, *et al.* Study on the optimal conditions of ultrasonic strengthening phosphogypsum storage and solidification of  $\text{CO}_2$ [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2023, 33: 101091.
- [6] SUN R Y, XIAO R, YE J M. Kinetic analysis about the  $\text{CO}_2$  capture capacity of lime mud from paper mill in calcium looping process[J]. *Energy Science and Engineering*, 2020, 8(11): 4014-4024.
- [7] WANG X Y, QI J M, ZHU H X, *et al.* Enhanced sequestration of  $\text{CO}_2$  from simulated electrolytic aluminum flue gas by modified red mud[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 346: 118972.
- [8] WANG D Z, ZHANG H F, LIU M J, *et al.* The characterization and mechanism of carbonated steel slag and its products under low  $\text{CO}_2$  pressure[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 105827.
- [9] ZHANG T Y, CHU G R, LYU J L, *et al.*  $\text{CO}_2$  mineralization of carbide slag for the production of light calcium carbonates[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 43(3): 86-98.
- [10] TAN H B, YE M, SU X M, *et al.* Elemental sulfur recovery from FGD gypsum and calcium cyclic utilization in coal-fired power plants[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(24): 14115-14121.
- [11] LIU S H, SHEN Y Y, WANG Y L, *et al.* Upcycling sintering red mud waste for novel superfine composite mineral admixture and  $\text{CO}_2$  sequestration[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 129: 104497.
- [12] WANG Z Q, CUI L P, LIU Y F, *et al.* High-efficiency  $\text{CO}_2$  sequestration through direct aqueous carbonation of carbide slag: Determination of carbonation reaction and optimization of operation parameters[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2024, 18(1): 12.
- [13] REVATHY T D R, PALANIVELU K, RAMACHANDRAN A. Direct mineral carbonation of steelmaking slag for  $\text{CO}_2$  sequestration at room temperature[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(8): 7349-7359.
- [14] REVATHY T D R, RAMACHANDRAN A, PALANIVELU K. Sequestration of  $\text{CO}_2$  by red mud with flue gas using response surface methodology[J]. *Carbon Management*, 2021, 12(2): 139-151.
- [15] FANG D D, ZHANG L H, ZOU L J, *et al.* Effect of leaching parameters on the composition of adsorbents derived from steel slag and their  $\text{CO}_2$  capture characteristics[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2021, 11(5): 924-938.
- [16] LU S Q, LAN P Q, WU S F. Preparation of nano- $\text{CaCO}_3$  from phosphogypsum by gas-liquid-solid reaction for  $\text{CO}_2$  sorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(38): 10172-10177.

- [17] ZHANG W, LI Y J, DUAN L B, *et al.* Attrition behavior of calcium-based waste during CO<sub>2</sub> capture cycles using calcium looping in a fluidized bed reactor[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, 109: 806-815.
- [18] ZHU F X, CUI L P, LIU Y F, *et al.* Experimental investigation and mechanism analysis of direct aqueous mineral carbonation using steel slag[J]. *Sustainability*, 2023, 16(1): 81.
- [19] WANG H L, ZHOU G, MU Y Q, *et al.* Enhanced carbon dioxide sequestration and Cr detoxification: Direct carbonation of AOD slag with additives under ambient conditions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 443: 141181.
- [20] CHENG C, HUANG W J, XU H M, *et al.* CO<sub>2</sub> sequestration and CaCO<sub>3</sub> recovery with steel slag by a novel two-step leaching and carbonation method[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 891: 164203.
- [21] TIAN S C, JIANG J G, YAN F, *et al.* Highly efficient CO<sub>2</sub> capture with simultaneous iron and CaO recycling for the iron and steel industry[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(14): 4022-4031.
- [22] WANG J Y, WU P F, WEI Y L, *et al.* Study of calcium-based CO<sub>2</sub> sorbent with high cycling stability derived from steel slag and its anti-sintering mechanism[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2022, 66: 102279.
- [23] HASHIM Z H, KUWAHARA Y, HANAOKI A, *et al.* Synthesis of a CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> composite from a dephosphorization slag for adsorption of CO<sub>2</sub>[J]. *Catalysis Today*, 2022, 410: 264-272.
- [24] YUAN Y, LU W, CHENG W M, *et al.* Method for rapid mineralization of CO<sub>2</sub> with carbide slag in the constant-pressure and continuous-feed way and its reaction heat[J]. *Powder Technology*, 2022, 398: 117148.
- [25] MA X T, LI Y J, CHI C Y, *et al.* CO<sub>2</sub> capture performance of cement-modified carbide slag[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, 34(2): 580-587.
- [26] YUAN Y, LI Y J, DUAN L B, *et al.* CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> thermochemical heat storage of carbide slag from calcium looping cycles for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 174: 8-19.
- [27] MA X T, LI Y J, ZHANG C X, *et al.* Development of Mn/Mg-copromoted carbide slag for efficient CO<sub>2</sub> capture under realistic calcium looping conditions[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 141: 380-389.
- [28] LIU K, ZHAO B S, WU Y, *et al.* Bubbling synthesis and high-temperature CO<sub>2</sub> adsorption performance of CaO-based adsorbents from carbide slag[J]. *Fuel*, 2020, 269: 117481.
- [29] HAN L, WU Y L, RONG N, *et al.* Biomass calcium looping gasification via cement-modified carbide slag in fluidized bed: An examination on enhanced multi-cycle CO<sub>2</sub> capture and hydrogen production[J/OL]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04061-8>.
- [30] SUN R Y, LI Y J, LIU C T, *et al.* Utilization of lime mud from paper mill as CO<sub>2</sub> sorbent in calcium looping process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 221: 124-132.
- [31] HE S C, HU Y C, HU T D, *et al.* Investigation of CaO-based sorbents derived from eggshells and red mud for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 701: 828-833.
- [32] GAO W H, ZHOU W T, LYU X J, *et al.* Comprehensive utilization of steel slag: A review[J]. *Powder Technology*, 2023, 422: 118449.
- [33] National Bureau of Statistics (2023). *China Statistical Yearbook*[EB/OL]. <https://www.stats.gov.cn/sj/ndsj/2023/indexch.htm>.
- [34] WANG J Y, ZHONG M, WU P F, *et al.* A review of the application of steel slag in CO<sub>2</sub> fixation[J]. *ChemBioEng Reviews*, 2021, 8(3): 189-199.
- [35] MIRANDA-PIZARRO J, PEREJÓN A, VALVERDE J M, *et al.* Use of steel slag for CO<sub>2</sub> capture under realistic calcium-looping conditions[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 37656-37663.
- [36] WANG S, PAN H M, XIAO C, *et al.* Preparation and mix proportion optimization of red mud-fly ash-based cementitious material synergistic activated by carbide slag and MSWIFA[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 415: 135032.
- [37] YANG J, MA L P, LIU H P, *et al.* Thermodynamics and kinetics analysis of Ca-looping for CO<sub>2</sub> capture: Application of carbide slag[J]. *Fuel*, 2019, 242: 1-11.
- [38] ZHOU Y, CHEN Y N, LI W L, *et al.* High-temperature CO<sub>2</sub> uptake and mechanical strength enhancement of the calcium aluminate cement-bound carbide slag pellets[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(9): 8117-8125.
- [39] ZHANG D F, LI S G, SONG W L, *et al.* Cyclic CO<sub>2</sub> capture performance of carbide slag[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2016, 38(4): 577-582.
- [40] SONG X W, TUO Y X, LIANG Y, *et al.* Effects of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentration on the vaterite formation via direct carbonation use waste carbide slag under the different ammonium systems[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111583.
- [41] YANG Y H, LI W X, XUN Z W, *et al.* Optimization of calcium carbide residue utilization for producing high-quality calcium carbonate[J]. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2023, 13(6): 814-828.
- [42] LI W X, HUANG Y, WANG T, *et al.* Preparation of calcium carbonate nanoparticles from waste carbide slag based on CO<sub>2</sub> mineralization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 363: 132463.
- [43] DING W J, QIAO J Y, ZENG L, *et al.* Desulfurization gypsum carbonation for CO<sub>2</sub> sequestration by using recyclable ammonium salt[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2023, 123: 103843.
- [44] WANG B, PAN Z H, CHENG H G, *et al.* CO<sub>2</sub> sequestration: High conversion of gypsum into CaCO<sub>3</sub> by ultrasonic carbonation[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(4): 1369-1377.
- [45] ALTINER M. Effect of alkaline types on the production of calcium carbonate particles from gypsum waste for fixation of CO<sub>2</sub> by mineral carbonation[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2019, 39(3): 113-131.
- [46] SONG K, KIM W, PARK S, *et al.* Effect of polyacrylic acid on direct aqueous mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 301: 51-57.
- [47] LIU X M, WANG B, ZHANG Z E, *et al.* Glycine-induced synthesis of vaterite by direct aqueous mineral carbonation of desulfurization gypsum[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20(4): 2261-2269.
- [48] HE H W, HAO L F, FAN C G, *et al.* A two-step approach to phosphogypsum decomposition: Oxidation of CaS with CO<sub>2</sub>[J]. *Thermochimica Acta*, 2022, 708: 179122.
- [49] ZHANG W, ZHANG F Z, MA L P, *et al.* CO<sub>2</sub> capture and process reinforcement by hydrolysate of phosphogypsum decomposition products[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, 36: 253-262.
- [50] ZHAO S Q, MA L P, YANG J, *et al.* Mechanism of CO<sub>2</sub> capture technology based on the phosphogypsum reduction thermal decomposition process[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(9): 9824-9832.
- [51] ZHANG M, FAN X. Preparation of gypsum with high purity and whiteness from phosphogypsum for CO<sub>2</sub> mineral sequestration[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13: 4156.
- [52] MENG H X, WANG J K, ZHANG L, *et al.* A new disposal method for white mud: Replacing limestone in iron ore sintering[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 348: 119331.
- [53] YOON H J, MUN S, LEE K B. Facile reactivation of used CaO-based CO<sub>2</sub> sorbent via physical treatment: Critical relationship between particle size and CO<sub>2</sub> sorption performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 408: 127234.
- [54] GUO H X, WANG X, WANG H, *et al.* Double-exchange-induced effective increased CO<sub>2</sub> capture of CaO by doping bimetallic oxides with variable valence state[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134490.
- [55] XU Y Q, LUO C, ZHENG Y, *et al.* Natural calcium-based sorbents doped with sea salt for cyclic CO<sub>2</sub> capture[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2017, 40(3): 522-528.
- [56] MA X T, LI Y J, DUAN L B, *et al.* CO<sub>2</sub> capture performance of calcium-based synthetic sorbent with hollow core-shell structure under calcium looping conditions[J]. *Applied Energy*, 2018, 225: 402-412.
- [57] WU J L, LIU X L, ZHANG R M, *et al.* A novel (CaO/CeO<sub>2</sub>)@CeO<sub>2</sub> composite adsorbent based on microinjection titration-calcination

- strategy for CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140485.
- [58] BRODA M, MÜLLER C R. Synthesis of highly efficient, Ca-based, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized, carbon gel-templated CO<sub>2</sub> sorbents[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(22): 3059-3064.
- [59] FENG J Q, GUO H X, WANG S P, *et al.* Fabrication of multi-shelled hollow Mg-modified CaCO<sub>3</sub> microspheres and their improved CO<sub>2</sub> adsorption performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 401-411.
- [60] ARMUTLULU A, NAEEM M A, LIU H, *et al.* Multishelled CaO microspheres stabilized by atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for enhanced CO<sub>2</sub> capture performance[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(41): 1702896.
- [61] WANG S P, FAN L J, LI C, *et al.* Porous spherical CaO-based sorbents via PSS-assisted fast precipitation for CO<sub>2</sub> capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(20): 18072-18077.
- [62] DURÁN-MARTÍN J D, JIMENEZ P E S, VALVERDE J M, *et al.* Role of particle size on the multicycle calcium looping activity of limestone for thermochemical energy storage[J]. *Journal of Advanced Research*, 2020, 22: 67-76.
- [63] NAEEM M A, ARMUTLULU A, IMTIAZ Q, *et al.* Optimization of the structural characteristics of CaO and its effective stabilization yield high-capacity CO<sub>2</sub> sorbents[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2408.
- [64] ARIAS B, GRASA G S, ABANADES J C. Effect of sorbent hydration on the average activity of CaO in a Ca-looping system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163(3): 324-330.
- [65] WANG Y, LIN S Y, SUZUKI Y. Experimental study on CO<sub>2</sub> capture conditions of a fluidized bed limestone decomposition reactor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(8): 958-963.
- [66] RECIO A, LIEW S, LU D, *et al.* The effects of thermal treatment and steam addition on integrated CuO/CaO chemical looping combustion for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Technologies*, 2016, 4(2): 11.
- [67] MANOVIC V, ANTHONY E J, *et al.* Thermal activation of CaO-based sorbent and self-reactivation during CO<sub>2</sub> capture looping cycles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(11): 4170-4174.
- [68] SAID A, MATTILA O, ELONEVA S, *et al.* Enhancement of calcium dissolution from steel slag by ultrasound[J]. *Chemical Engineering Processing: Process Intensification*, 2015, 89: 1-8.
- [69] HU Y C, LIU W Q, CHEN H Q, *et al.* Screening of inert solid supports for CaO-based sorbents for high temperature CO<sub>2</sub> capture[J]. *Fuel*, 2016, 181: 199-206.
- [70] YANASE I, MAEDA T, KOBAYASHI H. The effect of addition of a large amount of CeO<sub>2</sub> on the CO<sub>2</sub> adsorption properties of CaO powder[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 548-554.
- [71] PHROMPRASIT J, POWELL J, WONGSAKULPHASATCH S, *et al.* H<sub>2</sub> production from sorption enhanced steam reforming of biogas using multifunctional catalysts of Ni over Zr-, Ce- and La-modified CaO sorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 1415-1425.
- [72] XU Y Q, DING H R, LUO C, *et al.* Potential synergy of chlorine and potassium and sodium elements in carbonation enhancement of CaO-based sorbents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 11677-11684.
- [73] LEE C H, CHOI S W, YOON H J, *et al.* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-doped CaO-based high-temperature CO<sub>2</sub> sorbent and its sorption kinetics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 103-109.
- [74] XU Y Q, LUO C, SANG H Y, *et al.* Structure and surface insight into a temperature-sensitive CaO-based CO<sub>2</sub> sorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134960.
- [75] JO H, LEE M G, PARK J, *et al.* Preparation of high-purity nano-CaCO<sub>3</sub> from steel slag[J]. *Energy*, 2017, 120: 884-894.
- [76] WU W, CHEN S C, KUO P C, *et al.* Design and optimization of stand-alone triple combined cycle systems using calcium looping technology[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 140: 1049-1059.
- [77] WU S F, BEUM T H, YANG J I, *et al.* Properties of Ca-base CO<sub>2</sub> sorbent using Ca(OH)<sub>2</sub> as precursor[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 46(24): 7896-7899.
- [78] TARANCÓN A, BURRIEL M, SANTISO J, *et al.* Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 3799-3813.
- [79] CAI H D, XIA C, WANG X Y, *et al.* Diverse functions of oxygen vacancies for oxygen ion conduction[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(9): 11122-11132.
- [80] MOGENSEN M, LYBYE D, BONANOS N, *et al.* Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 174(1/2/3/4): 279-286.
- [81] REN L, LI M C, WANG S J, *et al.* Effects of oxygen-vacancy-promoted ion diffusion on CO<sub>2</sub> capture behavior of CaO-based sorbents[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(16): 5527-5535.
- [82] GUO H X, FENG J Q, ZHAO Y J, *et al.* Effect of micro-structure and oxygen vacancy on the stability of (Zr-Ce)-additive CaO-based sorbent in CO<sub>2</sub> adsorption[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2017, 19: 165-176.
- [83] XU Y Q, LUO C, ZHENG Y, *et al.* Characteristics and performance of CaO-based high temperature CO<sub>2</sub> sorbents derived from a sol-gel process with different supports[J]. *RSC Advances*, 2016, 83: 79285-79296.
- [84] LAI X Y, LI J, KORGEL B A, *et al.* General synthesis and gas-sensing properties of multiple-shell metal oxide hollow microspheres[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(12): 2738-2741.

(上接第938页)

- [81] GARBER S B, KINGSBURY J S, GRAY B L, *et al.* Efficient and recyclable monomeric and dendritic Ru-based metathesis catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(34): 8168-8179.
- [82] GRUBBS R H, TUMAS W. Polymer synthesis and organotransition metal chemistry[J]. *Science*, 1989, 243(4893): 907-915.
- [83] TRNKA T M, GRUBBS R H. The development of L<sub>2</sub>X<sub>2</sub>Ru=CHR olefin metathesis catalysts: An organometallic success story[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2001, 34(1): 18-29.
- [84] MARAVAL V, LAURENT R, CAMINADE A M, *et al.* Phosphorus-containing dendrimers and their transition metal complexes as efficient recoverable multicenter homogeneous catalysts in organic synthesis[J]. *Organometallics*, 2000, 19(20): 4025-4029.
- [85] MAGER M, BECKE S, WINDISCH H, *et al.* Noncoordinating dendrimer polyanions: Cocatalysts for the metallocene catalyzed olefin polymerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(10): 1898-1902.
- [86] SCHLÖGL M, RIETHMUELLER S, TROLL C, *et al.* A hyperbranched polysilane-based, borane cocatalyst for the metallocene-catalyzed polymerization of propylene[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(11): 1-5.
- [87] SMITH G, CHEN R, MAPOLIE S. The synthesis and catalytic activity of a first-generation poly(propylene imine) pyridylimine palladium metallodendrimer[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003, 673(1/2): 111-115.
- [88] WANG J F (王金凤), JIA X R (贾欣茹), JIN Z (金钟), *et al.* PAMAM dendritic titanium tetrachloride complexes and their catalytic reactivity[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2001, 22(4): 709-711.